This is a digital copy of a book that was preserved for generations on library shelves before it was carefully scanned by Google as part of a project to make the world's books discoverable online.

It has survived long enough for the copyright to expire and the book to enter the public domain. A public domain book is one that was never subject to copyright or whose legal copyright term has expired. Whether a book is in the public domain may vary country to country. Public domain books are our gateways to the past, representing a wealth of history, culture and knowledge that's often difficult to discover.

Marks, notations and other marginalia present in the original volume will appear in this file - a reminder of this book's long journey from the publisher to a library and finally to you.

Usage guidelines

Google is proud to partner with libraries to digitize public domain materials and make them widely accessible. Public domain books belong to the public and we are merely their custodians. Nevertheless, this work is expensive, so in order to keep providing this resource, we have taken steps to prevent abuse by commercial parties, including placing technical restrictions on automated querying.

We also ask that you:

+ *Make non-commercial use of the files* We designed Google Book Search for use by individuals, and we request that you use these files for personal, non-commercial purposes.
+ *Refrain from automated querying* Do not send automated queries of any sort to Google's system: If you are conducting research on machine translation, optical character recognition or other areas where access to a large amount of text is helpful, please contact us. We encourage the use of public domain materials for these purposes and may be able to help.
+ *Maintain attribution* The Google "watermark" you see on each file is essential for informing people about this project and helping them find additional materials through Google Book Search. Please do not remove it.
+ *Keep it legal* Whatever your use, remember that you are responsible for ensuring that what you are doing is legal. Do not assume that just because we believe a book is in the public domain for users in the United States, that the work is also in the public domain for users in other countries. Whether a book is still in copyright varies from country to country, and we can't offer guidance on whether any specific use of any specific book is allowed. Please do not assume that a book's appearance in Google Book Search means it can be used in any manner anywhere in the world. Copyright infringement liability can be quite severe.

About Google Book Search

Google's mission is to organize the world's information and to make it universally accessible and useful. Google Book Search helps readers discover the world's books while helping authors and publishers reach new audiences. You can search through the full text of this book on the web at `http://books.google.com/`

A propos de ce livre

Ceci est une copie numérique d'un ouvrage conservé depuis des générations dans les rayonnages d'une bibliothèque avant d'être numérisé avec précaution par Google dans le cadre d'un projet visant à permettre aux internautes de découvrir l'ensemble du patrimoine littéraire mondial en ligne.

Ce livre étant relativement ancien, il n'est plus protégé par la loi sur les droits d'auteur et appartient à présent au domaine public. L'expression "appartenir au domaine public" signifie que le livre en question n'a jamais été soumis aux droits d'auteur ou que ses droits légaux sont arrivés à expiration. Les conditions requises pour qu'un livre tombe dans le domaine public peuvent varier d'un pays à l'autre. Les livres libres de droit sont autant de liens avec le passé. Ils sont les témoins de la richesse de notre histoire, de notre patrimoine culturel et de la connaissance humaine et sont trop souvent difficilement accessibles au public.

Les notes de bas de page et autres annotations en marge du texte présentes dans le volume original sont reprises dans ce fichier, comme un souvenir du long chemin parcouru par l'ouvrage depuis la maison d'édition en passant par la bibliothèque pour finalement se retrouver entre vos mains.

Consignes d'utilisation

Google est fier de travailler en partenariat avec des bibliothèques à la numérisation des ouvrages appartenant au domaine public et de les rendre ainsi accessibles à tous. Ces livres sont en effet la propriété de tous et de toutes et nous sommes tout simplement les gardiens de ce patrimoine. Il s'agit toutefois d'un projet coûteux. Par conséquent et en vue de poursuivre la diffusion de ces ressources inépuisables, nous avons pris les dispositions nécessaires afin de prévenir les éventuels abus auxquels pourraient se livrer des sites marchands tiers, notamment en instaurant des contraintes techniques relatives aux requêtes automatisées.

Nous vous demandons également de:

+ *Ne pas utiliser les fichiers à des fins commerciales* Nous avons conçu le programme Google Recherche de Livres à l'usage des particuliers. Nous vous demandons donc d'utiliser uniquement ces fichiers à des fins personnelles. Ils ne sauraient en effet être employés dans un quelconque but commercial.

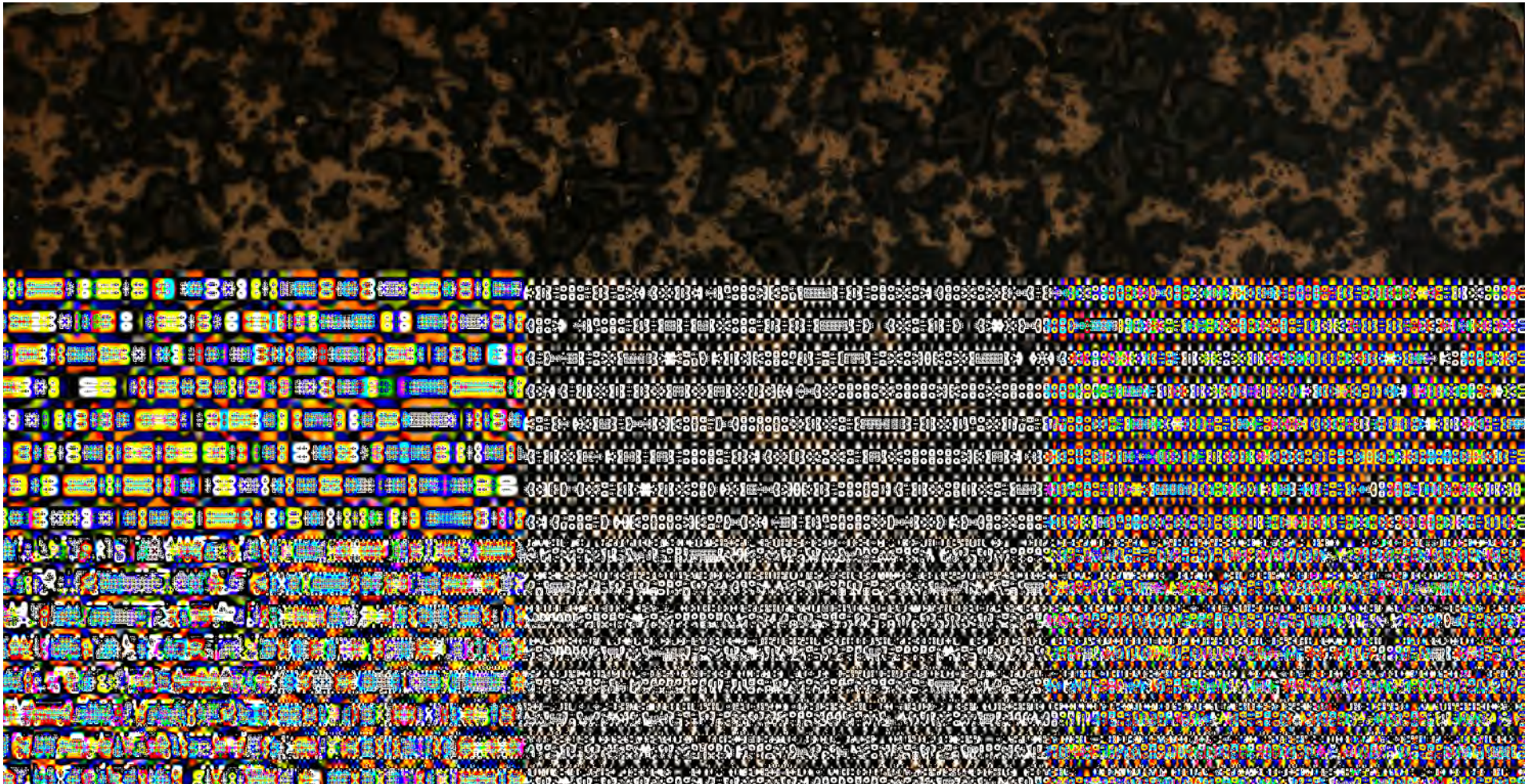
+ *Ne pas procéder à des requêtes automatisées* N'envoyez aucune requête automatisée quelle qu'elle soit au système Google. Si vous effectuez des recherches concernant les logiciels de traduction, la reconnaissance optique de caractères ou tout autre domaine nécessitant de disposer d'importantes quantités de texte, n'hésitez pas à nous contacter. Nous encourageons pour la réalisation de ce type de travaux l'utilisation des ouvrages et documents appartenant au domaine public et serions heureux de vous être utile.

+ *Ne pas supprimer l'attribution* Le filigrane Google contenu dans chaque fichier est indispensable pour informer les internautes de notre projet et leur permettre d'accéder à davantage de documents par l'intermédiaire du Programme Google Recherche de Livres. Ne le supprimez en aucun cas.

+ *Rester dans la légalité* Quelle que soit l'utilisation que vous comptez faire des fichiers, n'oubliez pas qu'il est de votre responsabilité de veiller à respecter la loi. Si un ouvrage appartient au domaine public américain, n'en déduisez pas pour autant qu'il en va de même dans les autres pays. La durée légale des droits d'auteur d'un livre varie d'un pays à l'autre. Nous ne sommes donc pas en mesure de répertorier les ouvrages dont l'utilisation est autorisée et ceux dont elle ne l'est pas. Ne croyez pas que le simple fait d'afficher un livre sur Google Recherche de Livres signifie que celui-ci peut être utilisé de quelque façon que ce soit dans le monde entier. La condamnation à laquelle vous vous exposeriez en cas de violation des droits d'auteur peut être sévère.

À propos du service Google Recherche de Livres

En favorisant la recherche et l'accès à un nombre croissant de livres disponibles dans de nombreuses langues, dont le français, Google souhaite contribuer à promouvoir la diversité culturelle grâce à Google Recherche de Livres. En effet, le Programme Google Recherche de Livres permet aux internautes de découvrir le patrimoine littéraire mondial, tout en aidant les auteurs et les éditeurs à élargir leur public. Vous pouvez effectuer des recherches en ligne dans le texte intégral de cet ouvrage à l'adresse `http://books.google.com`



LIBRARY

OF THE FUND
Y
DEGRAND

THE EXACT SCIENCES
OTHER SCIENCES
NAVIGATION

RARY

DOCIMASIE

TRAITÉ

D'ANALYSE DES SUBSTANCES MINÉRALES

QUATRIEME PARTIE

MÉTAUX PROPREMENT DITS.

PARIS. — TYPOGRAPHIE HENNUYER ET FILS, RUE DU BOULEVARD, 7.

DOCIMASIE

TRAITÉ
D'ANALYSE DES SUBSTANCES MINÉRALES

A L'USAGE

DES INGÉNIEURS DES MINES

ET

DES DIRECTEURS DE MINES ET D'USINES

PAR M. L.-E. RIVOT

Ingénieur en chef des mines, professeur de docimasie à l'École des mines.

TOME TROISIÈME

MÉTAUX PROPREMENT DITS.

PARIS

DUNOD, ÉDITEUR,

SUCCESSEUR DE VICTOR DALMONT

Précédemment Carilian-Gœury et Vor Dalmont,

LIBRAIRE DES CORPS IMPÉRIAUX DES PONTS ET CHAUSSÉES ET DES MINES,

Quai des Augustins, 49.

1864

Tous droits réservés.

Chem 928.61

HARVARD COLLEGE
SEP 19 1921
LIBRARY

Dagrand fund

DOCIMASIE

TRAITÉ

D'ANALYSE DES SUBSTANCES MINÉRALES

QUATRIEME PARTIE

MÉTAUX PROPREMENT DITS.

QUATRIÈME PARTIE.

MÉTAUX PROPREMENT DITS.

INTRODUCTION.

Parmi les métaux qui sont ordinairement nommés *métaux proprement dits,* il importe surtout d'étudier ceux qui ont des applications plus ou moins nombreuses dans l'industrie et dans les arts. On peut les désigner sous le nom de *métaux usuels*. Leurs propriétés et celles de leurs composés ont été généralement bien examinées; un grand nombre de chimistes se sont occupés des procédés d'essais et d'analyses de leurs minerais, ainsi que des minéraux qui les contiennent. Si les méthodes employées pour leurs dosages laissent à désirer sous le rapport de l'exactitude, ou pour la simplicité des opérations, du moins est-il possible de discuter ces méthodes, d'indiquer les principales causes d'erreur, de faire connaître les précautions qu'il faut prendre dans chaque cas particulier.

Plusieurs métaux, au contraire, n'ont eu jusqu'à présent que des applications assez restreintes; les procédés de dosage et d'analyse des minéraux proposés par quelques chimistes n'ont pas encore été soumis à des discussions suffisamment approfondies ; ce sont pour la plupart des procédés de préparation des métaux eux-mêmes, de leurs oxydes ou de leurs sulfures, plutôt que des méthodes un peu exactes de dosage. On peut nommer ces métaux *métaux rares*, bien que plusieurs d'entre eux soient assez abondamment répandus dans la nature.

J'insisterai principalement sur les métaux usuels ; je donnerai avec détails les caractères de leurs dissolutions, les procédés de dosage, les méthodes d'analyse et d'essai de leurs minéraux, de leurs minerais, des produits d'art les plus importants. Je pas-

serai beaucoup plus rapidement sur les autres métaux : j'indiquerai seulement les caractères les plus essentiels de leurs dissolutions, et ceux des composés qui peuvent être utilisés dans les analyses ; je ne consacrerai qu'un petit nombre de pages à l'examen de leurs minéraux.

Je crois même devoir entièrement passer sous silence les métaux tels que le *lanthane*, le *didyme*, le *niobium*, etc., pour lesquels les études faites jusqu'à présent ne permettent pas de proposer des méthodes de dosage.

CHAPITRE I.

CHROME. $Cr = 351,82$.

Le chrome est obtenu à l'état métallique par la réduction de l'oxyde par le charbon à très-haute température. L'oxyde retient l'oxygène avec une très-grande énergie; pour arriver à la réduction totale d'un poids, même assez faible, d'oxyde de chrome, il faut chauffer à la température des essais de fer l'oxyde intimement mélangé avec du charbon, et opérer dans un creuset brasqué.

Ainsi préparé, le chrome se présente sous forme de petites masses poreuses, très-friables, dans lesquelles on distingue des grains cristallins, sans forme déterminée. Il est inaltérable à l'air à la température ordinaire; chauffé jusqu'au rouge, il s'oxyde lentement, en passant à l'état d'oxyde vert. Il est à peu près inattaquable par les acides non oxydants, à l'exception de l'acide fluorhydrique, qui le dissout avec assez de facilité. Les acides oxydants le dissolvent avec rapidité. Le chrome n'est pas attaqué par voie humide par les alcalis; au contraire, il est transformé aisément et complétement en acide chromique, par voie sèche, par les alcalis et par les carbonates alcalins, surtout en présence de l'azotate de potasse.

On ne connaît que deux composés bien définis du chrome et de l'oxygène, l'oxyde vert et l'acide chromique; leurs compositions sont représentées par les formules Cr^2O^3, CrO^3: on soupçonne l'existence d'un protoxyde, CrO, mais il n'a pas encore été isolé, on n'a même pas préparé de combinaisons salines[1] contenant cet oxyde.

Le chrome ne se combine pas directement avec le soufre; on peut obtenir par divers procédés plusieurs sulfures, le plus stable est celui qui répond à l'oxyde vert, et qui est représenté par la formule Cr^2S^3. On l'obtient en faisant agir sur l'oxyde vert de

[1] On a cependant annoncé l'existence de l'acétate.

chrome, à une température élevée, soit le sulfure de carbone, soit le réactif sulfurant le plus énergique de la voie sèche, le mélange en parties égales de soufre et de carbonate de soude. Dans ce dernier mode de préparation on doit opérer dans un creuset brasqué, à la température des essais de fer : la matière fondue, traitée successivement par l'eau et par l'acide chlorhydrique faible, laisse le sulfure de chrome sous forme de lamelles cristallines, d'un gris de fer, et d'un certain éclat. Le sulfure est inattaquable par les acides non oxydants, il se dissout avec facilité dans l'acide azotique, et dans l'eau régale ; il ne se combine pas avec les sulfures alcalins.

Le chlore gazeux attaque assez facilement le chrome métallique, surtout à l'aide de la chaleur ; on a préparé diverses combinaisons renfermant du chlore et du chrome ; la seule qu'il soit utile de considérer ici est le chlorure de chrome, Cr^2Cl^6. On l'obtient sous forme de paillettes cristallines, d'une très-belle couleur violette, en faisant arriver un courant de chlore sec sur un mélange intime d'oxyde de chrome et de charbon, chauffé jusqu'au rouge vif dans un tube de porcelaine. Ce chlorure, traité par l'eau, se dissout en général avec beaucoup de lenteur ; la dissolution est verte et présente les mêmes caractères que celle qu'on obtient en traitant l'oxyde de chrome par l'acide chlorhydrique. Par évaporation à siccité le chlorure est partiellement décomposé ; le résidu contient de l'oxyde de chrome mélangé avec du chlorure non altéré, alors même qu'on a eu soin de chauffer lentement, et de ne pas dépasser la température de 100 degrés.

Le chrome n'a été combiné qu'avec un très-petit nombre de métaux : le fer, le cuivre, l'argent, etc. Ces alliages ont été fort peu étudiés.

§ 1. — Combinaisons du chrome avec l'oxygène.

Les deux principales combinaisons du chrome avec l'oxygène sont : l'oxyde vert, Cr^2O^3, et l'acide chromique, CrO^3 ; on admet en outre l'existence du protoxyde, CrO, et d'un oxyde brun, Cr^3O^4.

Le protoxyde, s'il existe, est tellement avide d'oxygène, qu'il n'est pas possible de l'isoler, et qu'on n'a pas encore pu obtenir

des sels un peu stables; il ne se présente jamais dans les opérations analytiques.

L'oxyde brun s'obtient, au contraire, assez aisément dans diverses circonstances, notamment par l'évaporation à sec d'une dissolution d'azotate de chrome, par calcination modérée de l'oxyde vert, etc. Ses propriétés et sa composition varient avec les conditions dans lesquelles il est produit, en sorte qu'il faudrait admettre non pas un seul oxyde brun, mais bien plusieurs oxydes bruns, intermédiaires entre le sesquioxyde et l'acide chromique.

Les propriétés et la formation de ces oxydes bruns s'expliquent aisément par l'hypothèse, généralement admise, qu'ils proviennent de la combinaison de l'acide chromique avec l'oxyde de chrome; ce sont des chromates plus ou moins basiques, dont les propriétés dépendent nécessairement de la proportion de l'acide et de la base; tous sont ramenés à l'état d'oxyde vert par calcination au rouge vif.

OXYDE VERT DE CHROME. Cr^2O^3.

L'oxyde de chrome anhydre est d'un vert plus ou moins foncé, suivant le mode de préparation; il est infusible; chauffé au rouge sombre dans une atmosphère oxydante, il devient brun, en absorbant une certaine proportion d'oxygène; il reprend sa couleur verte et sa composition, Cr^2O^3, lorsqu'on élève la chaleur au rouge vif. Il est tout à fait irréductible par l'hydrogène; le charbon lui-même ne lui enlève pas d'oxygène, aux températures qui sont produites dans les fourneaux ordinairement employés dans les laboratoires; la réduction de l'oxyde de chrome par le charbon ne peut être obtenue qu'à la température des essais de fer.

L'oxyde de chrome calciné est insoluble dans l'eau, dans les acides, et dans les dissolutions alcalines. L'acide sulfurique concentré paraît seul pouvoir se combiner avec lui, bien que très-difficilement; la dissolution est toujours incomplète, la liqueur est verte, et possède les propriétés du sulfate ordinaire de chrome.

Lorsqu'on chauffe l'oxyde de chrome au rouge sombre, ou à une température plus élevée, avec les alcalis caustiques, avec les carbonates alcalins, l'oxyde passe en entier à l'état d'acide chromique, qui forme avec les alcalis des sels indécomposables par la chaleur. La transformation complète de l'oxyde en acide chro-

mique a lieu même dans les creusets fermés, pourvu que le réactif alcalin soit en excès suffisant ; toutefois, elle est plus facile et plus rapide quand on opère la fusion au contact de l'air, et surtout lorsqu'on ajoute du nitre à l'alcali ou au carbonate.

L'oxyde de chrome paraît former plusieurs hydrates ; ils sont tous d'un vert grisâtre, mais la couleur est un peu variable avec le degré de concentration des liqueurs dans lesquelles ils sont précipités, et avec la température à laquelle ils sont séchés. Celui qu'on obtient à la température de 100 degrés, dans des liqueurs un peu étendues, est volumineux, gélatineux, très-difficile à laver ; il se contracte beaucoup par dessiccation lente, et se divise en petites masses irrégulières d'un vert très-foncé. Il perd son eau seulement au-dessus du rouge sombre.

L'oxyde de chrome hydraté, encore humide, se dissout avec facilité dans la plupart des acides minéraux ou organiques, dans les dissolutions alcalines, dans les liqueurs qui contiennent une assez forte proportion de carbonates alcalins. Après dessiccation à 100 degrés, il se dissout encore dans les acides et dans les dissolutions alcalines, mais avec plus de difficulté ; il est à peine soluble dans les carbonates. Lorsqu'il a été chauffé à une température plus élevée que 100 degrés, insuffisante cependant pour lui enlever l'eau combinée, il ne se dissout plus que très-lentement dans les acides forts, il est insoluble dans les dissolutions alcalines. Ces caractères sont analogues à ceux que possèdent l'alumine hydratée et l'alumine calcinée ; la seule différence est que l'oxyde de chrome perd plus rapidement et plus complétement que l'alumine sa solubilité dans les acides et dans les liqueurs alcalines.

L'oxyde de chrome est une base assez faible ; il n'est pas du tout démontré qu'il puisse se combiner avec l'acide carbonique ; il se comporte comme acide très-peu énergique avec les bases fortes ; lorsque, après avoir dissous l'hydrate dans une dissolution de potasse, de soude, ou de bicarbonates alcalins, on porte la liqueur à l'ébullition, on détermine la précipitation à peu près totale de l'oxyde de chrome : le précipité retient une proportion variable, mais toujours très-notable d'alcali, alors même qu'il a été lavé très-longtemps à l'eau bouillante, et à deux reprises, c'est-à-dire avant et après dessiccation à 100 degrés.

De même, lorsqu'on précipite par l'ammoniaque l'oxyde de

chrome contenu dans une liqueur acide, qui renferme en même temps de la chaux, de la magnésie, ou toute autre base forte non précipitable par l'ammoniaque, l'oxyde de chrome entraîne à l'état de véritable combinaison une certaine quantité de toutes les bases qui se trouvent dans la liqueur.

La proportion des bases fortes entraînées par le sesquioxyde est extrêmement variable, tantôt elle est assez grande pour changer notablement la couleur de l'oxyde de chrome, tantôt, au contraire, elle atteint à peine 3 ou 4 pour 100 du poids du précipité. Elle paraît dépendre de plusieurs circonstances, parmi lesquelles il faut noter principalement le degré de concentration de la liqueur, la nature des bases contenues, la température à laquelle on opère, et l'excès plus ou moins grand d'ammoniaque.

Ces combinaisons de l'oxyde de chrome avec les bases fortes sont assez mal définies, mais leur tendance à se former est tellement grande, qu'il faut toujours en tenir compte dans les analyses.

La composition de l'oxyde de chrome est la suivante:

Chrome	70,11
Oxygène	29,89
	100,00

L'hydrate desséché à 110 degrés contient 1 équivalent d'eau pour 1 équivalent d'oxyde; il se rapporte à la formule $Cr^2O^3 + 3HO$; il contient:

Eau	25,16
Oxyde de chrome	74,84
	100,00

En le chauffant dans un creuset fermé jusqu'à 125 degrés, perd une partie de son eau, et devient brun: il ne contient plus alors que 10 pour 100 d'eau.

SELS DE CHROME.

L'oxyde de chrome forme des sels solubles avec la plupart des acides minéraux et des acides organiques ; le phosphate, l'arséniate, et plusieurs composés formés par les acides métalliques, sont insolubles dans l'eau, mais ils se dissolvent avec assez de facilité dans presque tous les acides.

Les dissolutions de chrome peuvent se présenter sous deux couleurs différentes : on doit distinguer les sels violets et les sels verts ; les propriétés ne sont pas tout à fait les mêmes. Ainsi, les dissolutions violettes donnent généralement des cristaux par évaporation lente, tandis que les liqueurs vertes se concentrent en masses sirupeuses. On admet que ces deux colorations répondent à deux états moléculaires différents de l'oxyde de chrome; mais c'est là une question purement théorique, dont la discussion ne serait pas à sa place dans un traité d'analyse.

Les dissolutions violettes deviennent vertes lorsqu'on les fait chauffer pendant quelque temps avec un acide. Dans l'examen des minéraux qui contiennent du chrome, les liqueurs renfermant l'oxyde sont toujours assez fortement acides ; elles sont chauffées à 100 degrés pendant un temps plus ou moins long. On n'a donc à traiter que des dissolutions vertes : ce sont par conséquent les seules dont il importe d'exposer ici les caractères.

Caractères principaux. — Lorsque, dans une liqueur acide contenant l'oxyde de chrome, on verse progressivement une dissolution de potasse, il se forme un précipité gélatineux, d'un vert plus ou moins foncé, au moment où l'acide est entièrement saturé par l'alcali : ce précipité est de l'oxyde de chrome hydraté, tenant en combinaison une certaine quantité de potasse ou de soude, et, de plus, imprégné des sels qui se trouvent dans la liqueur. Par des lavages prolongés, faits à l'eau bouillante, on enlève à peu près la totalité des sels que l'hydrate retient seulement par adhérence ; on ne parvient pas à enlever la totalité de l'alcali. Le précipité se redissout aisément, tant qu'il n'a pas été chauffé jusqu'à l'ébullition, dans un excès de la dissolution de potasse ou de soude. La liqueur est alors d'un vert assez foncé ; elle se trouble lorsqu'on la chauffe à 100 degrés, et laisse déposer la majeure partie, mais très-difficilement la totalité, de l'oxyde de chrome. Le précipité, bien lavé à l'eau bouillante, retient une proportion d'alcali très-grande : elle est notablement plus forte que celle contenue dans le précipité que l'alcali en petite quantité a produit dans la liqueur acide. On peut le considérer comme un sous-chromite, bien que sa composition n'ait pas encore été déterminée avec exactitude.

Les carbonates alcalins en dissolution un peu concentrée, versés dans une liqueur peu acide contenant de l'oxyde de chrome,

donnent lieu à des actions un peu différentes, et les bicarbonates ne se comportent pas tout à fait comme les carbonates neutres. Pour examiner les actions de ces derniers, il faut avoir soin de chauffer doucement la liqueur jusqu'au moment où l'excès d'acide est saturé par l'alcali du carbonate, afin d'expulser l'acide carbonique mis en liberté, et d'éviter ainsi la formation d'un bicarbonate. Dans ces conditions, le réactif alcalin produit d'abord un précipité vert, dont la teinte est assez claire ; il devient presque bleu par un repos prolongé, et paraît alors violet lorsqu'on l'examine à la lumière d'une bougie. Ce précipité contient l'oxyde de chrome hydraté, tenant un peu d'alcali en combinaison, et retenant par adhérence une certaine quantité de carbonate alcalin, même après des lavages prolongés ; l'effervescence qu'il produit avec les acides n'est pas une preuve suffisante de l'existence d'un carbonate de sesquioxyde de chrome. Lorsqu'au lieu de verser une petite quantité de carbonate alcalin, on en ajoute progressivement un grand excès, le précipité d'abord formé se redissout presque complétement, la liqueur est alors colorée en vert ; elle se trouble quand on la fait chauffer à l'ébullition, et laisse déposer la majeure partie, mais non pas la totalité de l'oxyde de chrome ; le nouveau précipité retient beaucoup d'alcali combiné. La proportion d'oxyde de chrome qui reste dissoute après une ébullition prolongée dépend de l'excès du carbonate alcalin.

Avec les bicarbonates on obtient encore un précipité vert ; il est plus rapidement soluble dans un excès de réactif ; la liqueur est colorée en vert plus clair, et lorsqu'on la chauffe à 100 degrés, elle laisse déposer plus lentement l'oxyde de chrome ; il est encore impossible d'arriver à la précipitation complète de l'oxyde métallique en prolongeant l'ébullition.

L'ammoniaque est le réactif ordinairement employé pour précipiter l'oxyde de chrome de ses dissolutions dans les acides. La précipitation est complète lorsque l'ammoniaque est employée en grand excès, mais il faut presque toujours chauffer longtemps la liqueur à 100 degrés. C'est principalement en présence de l'acide sulfurique qu'on est obligé de verser un grand excès d'ammoniaque et de prolonger l'ébullition, sans doute parce qu'il se forme un sel double ammoniacal, qui résiste longtemps à l'action de l'ammoniaque. L'hydrate de chrome précipité est d'un vert assez foncé et un peu noirâtre ; il est gélatineux et en même

temps assez léger ; il ne se dépose en totalité qu'après un repos de plusieurs heures.

L'action du carbonate d'ammoniaque est analogue à celle des bicarbonates alcalins ; il se produit d'abord un précipité d'hydrate, qui se redissout complétement dans un excès de réactif. Par ébullition prolongée, on ne parvient à précipiter de nouveau tout l'oxyde de chrome qu'après avoir expulsé par la chaleur la totalité du carbonate d'ammoniaque.

L'acide oxalique ne produit aucun précipité dans les dissolutions de chrome, et de plus il empêche, au moins partiellement, la précipitation de l'oxyde par l'ammoniaque, par les alcalis, et par leurs carbonates.

L'acide tartrique et la plupart des matières organiques ont une influence analogue. Il ne faut jamais chercher à précipiter l'oxyde de chrome par l'ammoniaque dans une liqueur qui renferme une matière organique, même en quantité très-faible.

L'hydrogène sulfuré n'exerce aucune action sur les dissolutions acides : il donne, au contraire, un précipité vert, d'oxyde de chrome hydraté, dans les liqueurs alcalines qui renferment l'oxyde de chrome. La précipitation est due à l'action de l'hydrogène sulfuré sur l'alcali des chromites.

Le sufhydrate d'ammoniaque et les sulfures alcalins, versés dans les dissolutions neutres de chrome, précipitent à peu près complétement le chrome à l'état d'oxyde hydraté. Il ne se forme jamais de sulfure de chrome par voie humide. Lorsqu'on opère dans une liqueur acide, il y a d'abord dégagement d'hydrogène sulfuré et dépôt de soufre, par suite de l'action exercée par l'acide libre sur les réactifs ; le précipité d'hydrate ne commence à se former qu'après la saturation de l'acide en excès, et sa formation est encore accompagnée de dépôt de soufre, et de dégagement d'hydrogène sulfuré. Le précipité produit est dans tous les cas mélangé de soufre libre.

Le phosphate de soude ne produit aucun précipité dans les dissolutions acides de chrome ; en saturant l'acide en excès par l'ammoniaque, on obtient un précipité floconneux, coloré en vert un peu bleuâtre, qui renferme de l'eau, de l'acide phosphorique et de l'oxyde de chrome. La liqueur reste un peu colorée lorsque le phosphate de soude a été employé en proportion un peu forte. Si, au contraire, l'oxyde de chrome est en grand excès

relativement à l'acide phosphorique, dans la liqueur rendue ammoniacale, la précipitation de l'oxyde métallique et de l'acide phosphorique est obtenue complète.

L'oxyde de chrome paraît se comporter à peu près comme l'alumine, c'est-à-dire que le phosphate n'est tout à fait insoluble que dans le cas où l'oxyde est en proportion très-forte. Le sel neutre est notablement soluble dans les dissolutions salines, et même dans les liqueurs ammoniacales.

Le carbonate de baryte en poudre, ajouté progressivement en excès dans une dissolution acide de chrome, détermine la précipitation lente mais complète de l'oxyde, alors même qu'on opère à la température ordinaire. L'action est plus rapide à la température de l'ébullition. Lorsqu'on fait agir le carbonate de baryte sur une dissolution qui renferme, avec l'oxyde de chrome, des alcalis ou d'autres oxydes non précipitables par le carbonate alcalin terreux, le précipité d'oxyde de chrome hydraté entraîne une proportion très-notable des alcalis ou des oxydes contenus dans la liqueur. La réaction ne peut donc pas être utilisée dans les analyses comme moyen de séparation; d'ailleurs, le précipité donné par l'ammoniaque n'entraîne pas une proportion plus forte des oxydes contenus dans la dissolution.

Chalumeau. — L'oxyde de chrome présente des réactions assez nettes au chalumeau.

Chauffé avec la soude ou avec le carbonate de soude, à la flamme extérieure, il passe en entier à l'état de chromate, et fond très-aisément en un verre, d'un brun jaune à chaud, d'un beau jaune après refroidissement. A la flamme intérieure, et sur le charbon, on obtient un verre opaque d'une très-belle couleur verte.

Avec le borax, sur le charbon et à la flamme intérieure, l'oxyde de chrome donne un verre transparent, dont la couleur est le vert-émeraude; en chauffant sur le charbon, à la flamme extérieure, on obtient encore un verre vert. Au bout du fil de platine, on obtient aisément un verre d'un très-beau jaune quand on chauffe à la flamme oxydante, et un verre vert lorsqu'on chauffe à la flamme réductive.

Avec le sel de phosphore, sur le charbon comme au bout du fil de platine, l'oxyde de chrome produit un verre vert aux deux

flammes : la teinte est plus foncée à la flamme intérieure, surtout lorsqu'on opère sur le charbon.

Bien que l'oxyde de chrome ait un pouvoir colorant assez fort, les caractères précédents ne se distinguent pas toujours avec netteté, quand on essaye au chalumeau des minéraux qui renferment des oxydes capables de colorer les réactifs ordinaires, alcalis, carbonates alcalins, borax et sel de phosphore.

ACIDE CHROMIQUE. CrO^3.

L'acide chromique est rouge, soluble dans l'eau et dans l'alcool, facilement décomposable par la chaleur, qui le ramène à l'état de sesquioxyde ; il est décomposé avec la plus grande facilité par l'hydrogène sulfuré, par l'acide sulfureux, par la plupart des matières organiques, etc. Traité par l'acide chlorhydrique, il dégage immédiatement du chlore ; le mélange des deux acides constitue une eau régale aussi énergique, comme agent d'oxydation par voie humide, que celle produite par l'acide azotique.

Il faut observer cependant que si les corps, minéraux ou organiques, ayant une certaine affinité pour l'oxygène, déterminent rapidement la décomposition partielle de l'acide chromique; l'action réductrice est au contraire très-difficilement complète. Ainsi, par exemple, en traitant une dissolution un peu étendue d'acide chromique par l'acide chlorhydrique, on observe un dégagement immédiat de chlore, mais on n'arrive pas à ramener la totalité de l'acide à l'état d'oxyde, même en faisant chauffer très-longtemps, et même en évaporant plusieurs fois à siccité, en ajoutant chaque fois un grand excès d'acide chlorhydrique.

L'addition d'alcool ou d'une autre matière organique rend la décomposition totale plus facile ; mais cependant il faut répéter deux fois au moins l'évaporation à sec, avec le mélange d'acide chlorhydrique et d'alcool, pour décomposer les dernières parties de l'acide chromique. Les réductifs énergiques de la voie humide, l'acide sulfureux, les sulfites alcalins, l'hydrogène sulfuré, le sulfhydrate d'ammoniaque, etc., peuvent seuls produire en peu de temps la transformation totale de l'acide chromique en sesquioxyde de chrome.

L'acide chromique n'est pas décomposé par l'acide azotique, par l'acide sulfurique, par l'acide phosphorique ; il paraît même

former avec plusieurs d'entre eux de véritables combinaisons. Il se comporte comme acide très-énergique avec ceux des oxydes métalliques qui sont des bases un peu fortes, et qui n'ont aucune tendance à absorber l'oxygène.

L'acide chromique contient :

Chrome.....	53,98
Oxygène.....	46,02
	100,00

CHROMATES.

L'acide chromique forme avec les bases plusieurs séries de sels ; les deux plus importantes sont les chromates neutres, qui sont représentés par la formule $CrO^3 + RO$, et les bichromates, dans lesquels la proportion de l'acide est deux fois plus grande.

Les chromates neutres alcalins sont jaunes, les chromates acides sont rouges ; ils sont solubles dans l'eau et cristallisables ; les sels neutres formés par les terres alcalines sont insolubles ou peu solubles ; ils sont colorés en jaune. La plupart des chromates neutres formés par les oxydes des métaux proprement dits sont plus ou moins solubles dans l'eau ; le moins soluble est le chromate d'oxydule de mercure.

Tous les chromates insolubles ou peu solubles se dissolvent aisément dans l'acide azotique étendu ; ils sont décomposés, par voie humide comme par voie sèche, par les carbonates alcalins, avec formation de chromates alcalins solubles dans l'eau. La décomposition est complète lorsque le réactif alcalin est employé en excès suffisant.

Les chromates neutres des bases énergiques, telles que les alcalis, les terres alcalines, l'oxyde de plomb, résistent bien à la chaleur rouge ; ils se forment lorsqu'on chauffe au contact de l'air de l'oxyde de chrome intimement mélangé avec ces bases.

Les bichromates alcalins sont partiellement décomposés à la température du rouge vif ; la matière calcinée contient un mélange de chromate neutre et d'oxyde vert. Lorsqu'on chauffe au rouge les chromates des bases faibles, l'acide chromique perd de l'oxygène et se trouve complétement ramené à l'état de sesquioxyde, pourvu que l'action de la chaleur soit suffisamment prolongée.

Les chromates sont décomposés par les acides forts ; l'acide chromique, séparé des bases, reste inaltéré dans la liqueur et la

colore en rouge plus ou moins foncé, lorsque l'acide employé n'a pas d'action réductrice. C'est ce qui arrive, par exemple, avec les acides azotique et sulfurique. L'acide chlorhydrique déplace d'abord l'acide chromique, et le décompose ensuite avec dégagement de chlore. L'acide acétique et la plupart des acides organiques produisent la décomposition progressive des chromates et celle de l'acide chromique ; ce dernier est amené à l'état d'oxyde vert de chrome, à peu près avec la même facilité que par l'action des mêmes acides organiques sur l'acide chromique isolé.

L'acide sulfureux, l'hydrogène sulfuré, le protosulfate de fer, le protochlorure d'étain, agissent lentement comme réductifs sur l'acide chromique combiné avec les bases ; leur action devient beaucoup plus énergique en présence de l'acide chlorhydrique, ou de l'acide sulfurique très-étendu. L'alcool, de même que les matières organiques dénuées de propriétés acides, n'exerce qu'une action réductive très-faible sur les chromates neutres ; ces substances agissent mieux sur les bichromates ; mais sur eux encore l'action est bien plus lente que celle des mêmes matières organiques sur l'acide chromique non combiné.

§ 2. — Dosage du chrome.

Le dosage du chrome peut en général être fait assez exactement, mais il exige assez souvent des opérations un peu longues et délicates.

Oxyde de chrome, acide chlorhydrique. — Considérons d'abord le cas le plus simple, celui d'une liqueur acide, azotique ou chlorhydrique, qui ne contient pas d'autre base que l'oxyde de chrome. On verse un grand excès d'ammoniaque dans la liqueur un peu étendue ; on fait chauffer pendant douze heures au moins à une température voisine de 100 degrés, en remplaçant l'ammoniaque à mesure qu'elle est volatilisée par la chaleur. Après ce temps, l'oxyde de chrome est ordinairement précipité complétement ; la liqueur est parfaitement incolore. Dans le cas où la dissolution présente encore une couleur verte, il faut ajouter de nouveau de l'ammoniaque, et faire chauffer pendant plusieurs heures à l'ébullition.

La précipitation complète étant obtenue, on lave longtemps à l'eau bouillante l'oxyde de chrome hydraté, lequel est imprégné de sels ammoniacaux. On commence le lavage par décantations, et on le termine sur un filtre ; il reste ensuite à faire sécher, à calciner et à peser l'oxyde de chrome. Les précautions à prendre dans la calcination sont les mêmes que celles indiquées pour le dosage de l'alumine [1].

Lorsque la liqueur proposée contient de l'acide sulfurique, on n'arrive que très-lentement à la précipitation complète de l'oxyde de chrome par l'ammoniaque. Le réactif doit être employé en excès beaucoup plus grand ; il faut le faire agir pendant plusieurs jours à la température de l'ébullition. De plus, le lavage doit être fait avec beaucoup plus de soins que dans le cas d'une liqueur azotique ou chlorhydrique. En effet, si l'on dessèche et si l'on calcine l'oxyde imparfaitement lavé, retenant encore un peu de sulfate d'ammoniaque, on s'expose à des pertes par projections, le sulfate d'ammoniaque étant décomposé seulement au rouge vif, et presque toujours avec de petites explosions.

Ces pertes ne sont pas autant à craindre lorsque l'oxyde de chrome est imprégné d'azotate ou de chlorhydrate d'ammoniaque. On arrive aisément à produire la décomposition ou la volatilisation lente de ces deux sels, en élevant avec ménagements la température pendant la dessiccation, et au commencement de la calcination.

Oxyde de chrome ou acide chromique et alcalis. — On peut avoir à déterminer le chrome en présence des alcalis dans des conditions très-différentes ; le cas qui se présente le plus ordinairement dans l'analyse des minéraux est celui d'une liqueur alcaline, contenant le chrome à l'état de chromate, en même temps qu'un excès considérable d'alcalis caustiques et de carbonates alcalins. C'est la dissolution qu'on obtient en fondant les minerais de chrome avec du nitre, de la potasse et du carbonate de soude, et en reprenant par l'eau. Dans ce cas, il faut considérer les alcalis seulement au point de vue des difficultés qu'ils introduisent dans la détermination du chrome ; on n'a pas à les doser. Au

[1] Il vaut mieux calciner l'oxyde de chrome dans un creuset que dans une capsule, et chauffer dans un fourneau plutôt que sous un moufle. On évite ainsi plus facilement la formation d'un peu d'oxyde brun.

contraire, dans l'examen des chromites et des chromates, il importe de déterminer exactement les alcalis aussi bien que l'oxyde de chrome ou l'acide chromique.

Considérons d'abord le premier cas : il s'agit seulement de doser l'acide chromique.

Dosage de l'acide chromique

La liqueur alcaline est acidifiée progressivement par l'acide chlorhydrique, puis évaporée lentement jusqu'à consistance sirupeuse dans une capsule de porcelaine. On laisse ensuite refroidir, on ajoute de l'acide chlorhydrique et de l'alcool, et on recommence l'évaporation ; lorsque le liquide est presque entièrement évaporé, on verse dans la capsule quelques gouttes de sulfhydrate d'ammoniaque, ensuite de l'acide chlorhydrique ; enfin on évapore jusqu'à siccité. On reprend ensuite par l'acide chlorhydrique, en faisant chauffer jusqu'à dissolution complète.

A la suite de ces opérations, l'acide chromique est entièrement transformé en sesquioxyde de chrome ; la liqueur acide contient le chlorure correspondant $Cr^2 Cl^3$, avec une quantité très grande de chlorures alcalins. On étend de beaucoup d'eau, et on précipite l'oxyde de chrome par l'ammoniaque employée en grand excès. En faisant chauffer longtemps à l'ébullition, on obtient la précipitation complète de l'oxyde de chrome, ce qui est indiqué par la décoloration totale de la liqueur ammoniacale [1].

Le précipité est imprégné d'une proportion tellement grande de sels ammoniacaux et de sels alcalins, il est de plus tellement gélatineux, qu'il est impossible de le purifier complétement par des lavages prolongés. Il est même certain que l'oxyde de chrome retient une partie des alcalis fixes à l'état de combinaison, ainsi que cela se présente pour l'alumine, pour le peroxyde de fer, et en général pour tous les sesquioxydes, précipités par l'ammoniaque dans une liqueur qui renferme des sels alcalins.

On ne doit pas négliger les sels alcalins et les alcalis combinés,

[1] Quelques chimistes conseillent d'employer seulement l'acide chlorhydrique et l'alcool pour ramener l'acide chromique à l'état de sesquioxyde de chrome ; on obtient certainement le résultat désiré, en répétant plusieurs fois l'évaporation à sec avec l'acide et le liquide organique, mais la transformation complète de l'acide chromique est plus lente : souvent il arrive que dans la précipitation par l'ammoniaque la liqueur reste colorée en rose après une longue ébullition. Cela ne se présente jamais lorsqu'on s'est servi de sulfhydrate, qui décompose bien plus rapidement l'acide chromique, et c'est pour ce motif que nous conseillons de commencer la réduction par l'alcool et de la terminer par le sulfhydrate.

alors même qu'on ne cherche pas à obtenir une très-grande exactitude dans le dosage. Il faut toujours opérer de la manière suivante :

Le précipité, lavé plusieurs fois par décantation avec de l'eau bouillante, est redissous dans l'acide chlorhydrique ; dans cette liqueur l'oxyde est de nouveau précipité par l'ammoniaque ; l'hydrate d'oxyde de chrome est encore lavé trois ou quatre fois par décantation. On peut alors admettre, en général, qu'il ne renferme plus qu'une quantité négligeable de sels alcalins et d'alcalis ; on le reçoit sur un filtre, on achève le lavage à l'eau bouillante ; on sèche, on calcine, et on pèse.

Ayant ainsi obtenu le poids de l'oxyde de chrome, on calcule les proportions de l'acide chromique d'après le rapport indiqué par les formules Cr^2O^3 et CrO^3 : 100 d'oxyde vert de chrome répondent à 129,90 d'acide chromique.

La série des opérations que nous venons d'indiquer permet d'obtenir pour le chrome un degré d'exactitude généralement bien suffisant ; mais elle n'est pas convenable pour la détermination des alcalis. Ceux-ci se trouvent dans une liqueur extrêmement étendue, renfermant une quantité considérable de sels ammoniacaux ; pour évaluer les alcalis, il faut d'abord évaporer la liqueur à sec, calciner ensuite le résidu pour expulser les sels ammoniacaux : par ces opérations on perd certainement une proportion très-notable des alcalis fixes. Il est donc indispensable de procéder d'une manière différente lorsqu'il s'agit d'analyser un chromate. Dosage des alcalis.

Nous prendrons seulement l'examen analytique d'un chromate neutre : pour les chromites les difficultés sont beaucoup moindres ; on peut très-bien dissoudre dans l'acide chlorhydrique, précipiter l'oxyde de chrome par l'ammoniaque, et chercher ensuite les alcalis dans la liqueur ammoniacale.

Analyse d'un chromate neutre. — On dissout dans l'eau 2 ou 3 grammes du chromate ; on verse dans la liqueur un peu étendue de l'azotate d'oxydule de mercure ; il se forme un précipité qui contient tout l'acide chromique à l'état de chromate d'oxydule de mercure. On chauffe la fiole pendant plusieurs heures à une température un peu inférieure à 100 degrés ; on laisse ensuite le chromate insoluble se rassembler, et on décante la liqueur. On remplit la fiole d'eau ; on fait encore chauffer pendant plusieurs

heures, et on reçoit le précipité sur un filtre : on peut alors achever en peu de temps son lavage.

En procédant ainsi on obtient les alcalis dans une liqueur modérément étendue, ne contenant pas d'autre acide que l'acide azotique, mais renfermant de l'oxydule de mercure. On évapore la liqueur à siccité en ajoutant de l'acide oxalique, et en opérant avec les précautions indiquées dans notre second volume pour la transformation des azotates en carbonates. Il est inutile de tenir compte de la présence du mercure, qui est expulsé pendant la calcination des oxalates; il faut seulement chauffer avec plus de lenteur, afin d'éviter les pertes par entraînement que produirait la volatilisation trop rapide du métal.

Lorsque le chromate proposé ne contient qu'un seul alcali, on pèse le carbonate alcalin ainsi obtenu, et, d'après son poids, on calcule la proportion de potasse ou de soude. Si, au contraire, on doit chercher les deux alcalis, il faut, après la pesée des carbonates, les traiter par l'acide chlorhydrique, précipiter la potasse par le chlorure de platine et l'alcool, peser le chlorure double, dont le poids sert à calculer la potasse, et enfin évaluer la soude par différence d'après le poids des carbonates.

Pour obtenir la proportion de l'acide chromique, on doit transformer le chromate de mercure en oxyde de chrome par une calcination modérée. On sèche le filtre à 100 degrés; on sépare le plus possible le précipité du papier, on brûle ce dernier à part; on réunit les cendres au chromate; on place le tout dans un creuset de porcelaine, taré ou pesé d'avance : le creuset de porcelaine est mis dans un creuset de terre, et celui-ci est chauffé très-lentement jusqu'au rouge. Après refroidissement on pèse le creuset de porcelaine : l'augmentation de poids peut être considérée comme représentant l'oxyde de chrome qui provient de la décomposition de l'acide chromique. On calcule enfin la proportion de l'acide d'après le poids de l'oxyde.

Chromates acides.—Ce procédé d'analyse ne s'applique pas aux bichromates : pour ces composés on doit faire deux séries d'opérations, l'une pour la détermination des alcalis, l'autre pour l'évaluation de l'acide chromique.

Alcalis. — On traite 2 ou 3 grammes du sel proposé par les acides acétique et chlorhydrique, et on ajoute un peu d'hydro-

gène sulfuré ; on évapore à sec, et on reprend par l'eau bouillante. La plus grande partie du chrome reste indissoute, à l'état d'oxyde vert retenant une très-petite quantité d'alcalis. La dissolution dans l'eau contient la majeure partie des alcalis à l'état de chlorures, une certaine proportion de chlorure de chrome, et même un peu de chromate lorsqu'on a fait agir trop peu d'hydrogène sulfuré avant l'évaporation à sec. Il est toujours facile de décomposer les chromates par l'hydrogène sulfuré après l'évaporation ; nous pouvons donc admettre que la dissolution dans l'eau renferme seulement le chrome à l'état de chlorure.

On traite d'abord l'oxyde insoluble dans l'eau, afin de lui enlever la petite quantité d'alcalis qu'il peut retenir ; on le dissout dans l'acide chlorhydrique, on précipite l'oxyde de chrome par l'ammoniaque, en opérant dans une liqueur un peu concentrée; de plus on ne lave que très-peu le précipité. On obtient ainsi une liqueur ammoniacale contenant à peu près la totalité des alcalis retenus par l'oxyde de chrome ; elle est relativement peu étendue et ne contient pas beaucoup de sel ammoniac.

On traite séparément la dissolution dans l'eau ; on lui ajoute un peu d'acide chlorhydrique (et d'hydrogène sulfuré lorqu'on présume qu'elle peut encore contenir des chromates), et on précipite l'oxyde de chrome par l'ammoniaque. Le précipité, étant peu abondant, est lavé seulement à l'eau bouillante ; on néglige la petite quantité d'alcali qu'il retient encore après deux lavages par décantations.

On réunit les deux liqueurs ammoniacales qui contiennent les alcalis, on évapore à sec, on calcine le résidu de manière à expulser la totalité du sel ammoniac, et enfin on procède à la séparation et au dosage de la potasse et de la soude.

Cette méthode est seulement une modification de celle que nous avons décrite en premier lieu, puisqu'en définitive on arrive à précipiter le chrome par l'ammoniaque, après avoir ramené l'acide chromique à l'état d'oxyde par l'acide chlorhydrique et par l'hydrogène sulfuré. On divise les opérations en deux parties dans le but d'obtenir les chlorures alcalins dans une liqueur moins étendue, et moins chargée de sel ammoniac.

On doit également peser l'oxyde de chrome, afin d'obtenir l'évaluation approchée de l'acide chromique ; on réunit les deux précipités donnés par l'ammoniaque, on les dissout dans l'acide chlor-

hydrique, et on recommence la précipitation; on sèche, on calcine, et on pèse l'oxyde de chrome. Le dosage ne peut être très-exact, parce qu'on n'arrive à la pesée qu'après un trop grand nombre d'opérations, dans lesquelles il est bien difficile d'éviter quelques pertes. Il est donc utile de vérifier le dosage du chrome par une opération spéciale; nous conseillons la méthode suivante :

Acide chromique. — On traite 2 grammes du chromate proposé par l'acide sulfurique étendu et par l'oxalate de potasse, en faisant chauffer modérément : l'acide sulfurique décompose les deux sels; l'acide chromique agit comme oxydant sur l'acide oxalique, et le transforme en acide carbonique en passant lui-même à l'état de sesquioxyde de chrome. On évalue l'acide carbonique produit dans ces réactions, et d'après son poids on calcule la proportion de l'acide chromique. On établit ainsi qu'il suit la relation qui existe entre l'acide chromique décomposé et l'acide carbonique produit :

La quantité d'acide chromique représentée par la formule $2\,CrO^3$, en se transformant en sesquioxyde Cr^2O^3, abandonne 3 équivalents d'oxygène qui font passer à l'état d'acide carbonique 3 équivalents d'acide oxalique : $2\,CrO^3$ répondent par conséquent à $6\,CO^2$, ou bien 1303,64 d'acide chromique à 1650 d'acide carbonique; pour 100 d'acide carbonique obtenu on doit compter 79,00 d'acide chromique.

On peut employer pour l'expérience l'appareil à deux ballons dont nous avons donné la description pour le dosage de l'acide carbonique (vol. I, pl. I, fig. 4). Le ballon B et le réservoir C contiennent de l'acide sulfurique concentré; dans le ballon A on met 2 grammes de bichromate, 5 grammes d'oxalate de potasse, et de l'eau en quantité plus que suffisante pour dissoudre les deux sels. On prend la tare de l'appareil sur une bonne balance. On enlève le bouchon du réservoir, l'acide sulfurique passe lentement dans le ballon A, et les réactions commencent presque immédiatement. Il faut d'abord les modérer en ne laissant l'acide arriver que très-lentement dans le ballon; mais ensuite il est nécessaire de les activer en chauffant doucement.

La partie la plus difficile de l'expérience est précisément l'élévation graduelle de la température pour le liquide contenu dans le ballon A. La décomposition de l'acide chromique par l'acide

oxalique ne se fait pas bien à froid; à une température voisine de 100 degrés, l'action de l'acide sulfurique sur l'acide oxalique détermine la décomposition de l'acide, avec dégagement d'oxyde de carbone, ce qu'il importe d'éviter. De plus, en maintenant la liqueur au degré de chaleur tel que l'acide oxalique soit transformé seulement par l'acide chromique, il est indispensable que l'acide carbonique produit se dégage bulle à bulle, afin qu'il puisse abandonner à l'acide sulfurique du ballon B toute l'eau qu'il entraîne du ballon A. Après quelques essais préliminaires on se rend assez bien compte de la manière dont il faut conduire l'expérience pour arriver au résultat désiré.

Lorsque l'acide carbonique a cessé de se dégager, il est nécessaire d'expulser l'acide carbonique qui se trouve dans l'appareil, avant de constater, par la perte de poids, la proportion d'acide carbonique qui a été produit. On y arrive en aspirant par le tube *c*, de manière à faire passer assez rapidement une certaine quantité d'air dans l'appareil. On porte ensuite sur la balance, et on constate la diminution du poids. Le nombre obtenu, considéré comme représentant l'acide carbonique dégagé, est le point de départ du calcul de l'acide chromique.

Outre la difficulté particulière que nous avons signalée ci-dessus, les causes d'erreur sont celles que nous avons énumérées dans notre premier volume, et qu'il est inutile de rappeler : le degré d'exactitude qu'on peut obtenir pour l'acide chromique dépend entièrement de l'habileté de l'opérateur, et de l'habitude qu'il a prise de ce genre d'expérience. L'erreur commise est, d'ailleurs, un peu moins grande que pour l'évaluation de l'acide carbonique, puisque la diminution de poids de l'appareil doit être multipliée par un coefficient inférieur à l'unité.

Oxyde de chrome et terres alcalines. — Le dosage de l'oxyde de chrome en présence des terres alcalines présente des difficultés assez grandes : elles sont à peu près les mêmes pour les diverses terres alcalines; aussi suffira-t-il, pour les faire connaître, de considérer un seul cas, celui d'une dissolution chlorhydrique contenant de l'oxyde de chrome et de la chaux.

Dans la liqueur un peu étendue on précipite l'oxyde de chrome par l'ammoniaque. Le précipité contient : l'oxyde de chrome hydraté, partiellement combiné avec un quantité notable

de chaux; des sels de chaux et d'ammoniaque, retenus seulement par adhérence et par suite de l'état gélatineux de l'hydrate; un peu de carbonate de chaux, produit par le carbonate d'ammoniaque contenu dans le réactif employé, ou formé pendant l'opération par l'absorption de l'acide carbonique de l'air.

On peut dissoudre les sels de chaux et d'ammoniaque par des lavages prolongés, surtout en répétant ces lavages après dessiccation et pulvérisation du précipité; mais on ne peut enlever ni la chaux combinée, ni le carbonate de chaux. Les quantités de ces deux corps que contient l'hydrate de chrome, bien lavé, sont très-variables avec les circonstances dans lesquelles la précipitation a été faite, mais elles ne sont jamais négligeables. Il faut donc toujours purifier le précipité après l'avoir lavé.

Cette purification présente beaucoup plus de difficultés que celle de l'alumine obtenue d'une manière analogue. La série d'opérations, traitement par l'acide azotique, évaporation à sec, calcination modérée et reprise par l'azotate d'ammoniaque, ne peut pas être employée pour la purification de l'oxyde de chrome, parce qu'il se produit toujours une proportion fort notable d'acide chromique. Alors même que la calcination du résidu est conduite avec les plus grands ménagements, il se forme de l'oxyde brun de chrome, c'est-à-dire du chromate d'oxyde de chrome, qui est ensuite décomposé par l'azotate d'ammoniaque, avec production de chromate soluble.

On peut suivre pour la purification de l'oxyde de chrome, c'est-à-dire pour achever la séparation de la chaux, l'une des méthodes suivantes :

Première méthode. — Le précipité produit par l'ammoniaque, débarrassé complétement des sels de chaux et d'ammoniaque par des lavages prolongés, faits avant et après dessiccation, est calciné fortement dans un creuset fermé, et autant que possible dans une atmosphère réductrice. La matière calcinée est pulvérisée, placée dans une nacelle en platine, et chauffée jusqu'au rouge dans un courant d'hydrogène pur et sec. On laisse refroidir dans l'hydrogène, et on traite la matière par l'acide chlorhydrique étendu. Cet acide dissout la chaux et laisse insoluble à peu près la totalité de l'oxyde de chrome, lequel a perdu sa solubilité dans les acides, par suite de la calcination longtemps prolongée. On pèse l'oxyde de chrome, après l'avoir séché et calciné de nouveau. On réunit

la liqueur acide à la première dissolution ammoniacale, et on précipite la chaux par l'oxalate d'ammoniaque, avec les précautions indiquées au chapitre du calcium.

Cette méthode donne un résultat approximatif, suffisant pour un grand nombre d'analyses; il ne peut conduire à une séparation rigoureusement exacte de l'oxyde de chrome d'avec la chaux. En effet, la combinaison mal définie de l'oxyde de chrome avec la terre alcaline, que contient le précipité donné par l'ammoniaque, n'est pas entièrement détruite pendant la calcination, alors même qu'elle est faite entièrement dans une atmosphère d'hydrogène. De plus, il se forme dans la première partie de la calcination un peu de chromate de chaux, qui laisse peut-être encore un composé des deux oxydes après l'action réductrice de l'hydrogène. L'acide chlorhydrique étendu dissout aisément et rapidement la totalité de la chaux libre, il laisse bien nettement insoluble l'oxyde de chrome isolé; mais si l'acide agit sur le chromite de chaux que peut contenir la matière calcinée, il y a dissolution d'un peu d'oxyde de chrome. Lorsque l'acide est employé tellement étendu qu'il ne puisse décomposer le chromite de chaux, l'oxyde de chrome retient un peu de terre alcaline.

On n'obtient pas un meilleur résultat en remplaçant l'acide chlorhydrique par un acide beaucoup plus faible, par exemple par l'acide acétique : la purification de l'oxyde de chrome est toujours imparfaite. Ou bien il reste un peu de chaux dans la matière qui est pesée comme oxyde de chrome pur, ou bien une certaine fraction de l'oxyde métallique est dissoute par l'acide acétique.

Seconde méthode. — Le précipité bien lavé est dissous dans l'acide chlorhydrique, et dans la nouvelle dissolution, qui contient beaucoup moins de chaux que la première, l'oxyde de chrome est de nouveau précipité par l'ammoniaque. Après l'avoir lavé par décantations, on le dissout encore une fois dans l'acide, et on précipite une troisième fois par l'ammoniaque.

Dans les liqueurs acides successives la proportion de la chaux décroît assez rapidement, parce que dans les précipitations par l'ammoniaque, une partie de la terre alcaline reste en dissolution. On ne reconnaît à aucun caractère extérieur le moment auquel il convient de s'arrêter dans cette série de précipitations; il est évident qu'il faut répéter un plus grand nombre de

fois les dissolutions et les précipitations, lorsque la liqueur primitive contient beaucoup de chaux; mais en aucun cas on ne peut affirmer que l'oxyde précipité un certain nombre de fois contienne une quantité de chaux assez petite pour qu'on puisse la négliger.

D'un autre côté, il est bien difficile de ne pas perdre une proportion notable d'oxyde de chrome dans des précipitations et dans des lavages aussi multipliés; le degré d'exactitude, qu'on peut atteindre pour le dosage de l'oxyde de chrome, devient certainement moins grand à mesure qu'on cherche à purifier davantage l'oxyde métallique. En même temps les difficultés que présente le dosage de la chaux augmentent, parce qu'il faut opérer la précipitation dans des liqueurs de plus en plus étendues. En appliquant cette méthode on doit se guider principalement d'après l'habitude acquise de ce genre d'expérience, et il ne faut pas espérer beaucoup d'exactitude.

Troisième méthode. — Le précipité bien lavé est calciné modérément, puis fondu au creuset d'argent, et sous le moufle d'un four de coupelle, avec 1 partie d'azotate de potasse, 2 parties de carbonate de soude, et 1 partie de potasse. On maintient les matières en fusion pendant un quart d'heure ou vingt minutes; on laisse refroidir, et on traite par l'eau. Tout le chrome se dissout à l'état de chromate alcalin, la chaux reste insoluble à l'état de carbonate. Après avoir lavé ce carbonate à l'eau bouillante, on le dissout dans un acide, on réunit la dissolution à la première liqueur ammoniacale, et on précipite la chaux par l'oxalate d'ammoniaque.

On obtient ainsi pour la terre alcaline un dosage très-exact. Il ne peut en être de même pour le chrome; il se trouve à l'état d'acide chromique dans une liqueur qui renferme un grand excès d'alcalis; il faut transformer l'acide en oxyde de chrome, précipiter ce dernier par l'ammoniaque, et purifier l'oxyde de chrome des alcalis qu'il entraîne dans sa précipitation. Ainsi que nous l'avons exposé précédemment, les opérations sont longues, et on ne peut espérer pour l'oxyde de chrome qu'une approximation.

La séparation de l'oxyde de chrome et des terres alcalines laisse donc beaucoup à désirer; on ne connaît encore aucune méthode suffisamment simple et un peu exacte.

Oxyde de chrome et alumine. — Dans l'analyse des fers

chromés, qui contiennent presque tous une certaine quantité d'alumine, on obtient les deux oxydes dans une liqueur acide, renfermant une proportion considérable de sels alcalins ; c'est là le seul cas dans lequel on ait à faire la séparation de l'alumine et de l'oxyde de chrome ; c'est par conséquent le seul qu'il soit utile de considérer.

On précipite les deux oxydes par l'ammoniaque, et on opère la purification du précipité comme s'il s'agissait de l'oxyde de chrome tout seul ; on sèche, on calcine et on pèse.

On obtient ainsi la somme des poids de l'alumine et de l'oxyde de chrome ; on cherche ensuite à séparer les deux oxydes, mais on ne réussit que très-imparfaitement ; la seule méthode qui puisse être employée est la suivante :

Les deux oxydes calcinés sont mélangés intimement avec 2 parties de carbonate de soude ; le tout est chauffé dans un creuset de platine, et sous le moufle, pendant dix minutes, ou tout au plus pendant un quart d'heure. On a soin de ne pas dépasser la température strictement nécessaire à la fusion du carbonate alcalin. Dans ces conditions, l'oxyde de chrome passe à peu près en totalité à l'état d'acide chromique, qui se combine avec l'alcali, tandis que l'alumine est à peine attaquée par le carbonate alcalin. On reprend par l'eau après refroidissement ; le chromate se dissout en même temps que le carbonate alcalin non décomposé, et avec une petite quantité d'aluminate. Le résidu contient la majeure partie de l'alumine, avec un peu d'oxyde de chrome. Après lavage, dessiccation et calcination de cette matière, on répète la fusion avec le carbonate de soude, en employant environ 2 parties de carbonate pour 1 partie d'oxyde de chrome contenu dans le résidu. En traitant ensuite par l'eau on dissout ordinairement tout le chrome, mais on dissout encore un peu d'alumine.

La partie insoluble, bien lavée à l'eau bouillante, séchée et calcinée, est considérée comme de l'alumine pure, et pesée lorsqu'elle est blanche, ou seulement peu colorée. Si, d'après sa couleur, on reconnaît qu'elle renferme encore du chrome, il faut recommencer une troisième fois la fusion avec le carbonate de soude, et le traitement par l'eau. Dans tous les cas, après avoir pesé l'alumine calcinée, dès qu'elle est à peu près blanche, on calcule l'oxyde de chrome par différence.

Les nombres obtenus sont inexacts, surtout lorsqu'on est obligé

de répéter deux ou trois fois la fusion avec le carbonate de soude, puis qu'à chaque fusion une partie de l'alumine est dissoute avec l'acide chromique. La méthode de séparation est donc très-imparfaite ; mais, ainsi que nous l'avons déjà dit, c'est la seule qui puisse être employée ; elle permet à peine de constater un peu d'alumine dans l'oxyde de chrome obtenu dans l'analyse des fers chromés.

§ 3. — Minéraux du chrome.

On ne trouve dans la nature qu'un petit nombre d'espèces minérales du chrome, et une seule est assez abondante pour être utilisée comme minerai.

L'oxyde vert de chrome, anhydre et hydraté, existe dans quelques localités, disséminé dans des silicates d'alumine ou de magnésie. Le même oxyde entre dans la composition de diverses roches magnésiennes, telles que les serpentines ; il paraît être la matière colorante de certaines émeraudes. On a constaté sa présence dans le rubis. Combiné avec l'oxyde de fer, il forme des veines ou des amas assez considérables dans des roches serpentineuses. Les *fers chromés* sont abondants et sont exploités dans un grand nombre de localités ; ils constituent le véritable minerai de chrome.

L'acide chromique, combiné avec des oxydes métalliques, forme des minéraux assez rares, accompagnant comme cristaux isolés divers minerais métalliques de nature toute différente : on a examiné principalement le chromate de plomb et le chromate de plomb et de cuivre.

Nous nous occuperons ici seulement des trois espèces minérales suivantes : l'oxyde de chrome anhydre, l'oxyde hydraté et le fer chromé.

OXYDE DE CHROME ANHYDRE.

L'oxyde de chrome anhydre, mélangé en proportion très-variable avec un silicate d'alumine, également anhydre, se présente comme un enduit terreux, d'une très-faible épaisseur, à la surface de certaines roches quartzeuses. On l'a trouvé aux *Ecouchets* (près d'Autun), à *Halle*, à *Waldenburg*, etc.

La matière, d'aspect terreux et de faible dureté, est colorée

en vert plus ou moins foncé ; elle contient (d'après les analyses faites jusqu'à présent) depuis 2 jusqu'à 25 pour 100 d'oxyde de chrome.

On admet que l'oxyde métallique est à l'état de simple mélange ; mais cette opinion est fondée seulement sur l'aspect de la matière, car il est impossible d'isoler l'oxyde de chrome, soit par des moyens mécaniques, soit par des réactions chimiques.

Le silicate contient comme base principale l'alumine ; il renferme une petite quantité d'oxyde de fer, de chaux et de magnésie ; il est à peu près inattaquable par les acides, et ceux-ci ne peuvent lui enlever qu'une proportion insignifiante d'oxyde de chrome.

Analyse. — On est obligé de laisser de côté la question qu'il importerait le plus de résoudre, la détermination du véritable état chimique de l'oxyde de chrome, et on doit se borner au dosage de la silice et des divers oxydes.

On mélange intimement 2 grammes du minéral bien porphyrisé avec 2 parties de carbonate de soude et avec 1/2 partie de nitre ; on introduit le mélange dans un creuset d'argent, dans lequel on a fait fondre préalablement de 2 1/2 à 3 parties de potasse pure. On chauffe un peu au-dessus du rouge sombre, et on maintient les matières en fusion pendant une demi-heure, en ayant le soin d'agiter de temps en temps avec la spatule. Après refroidissement on traite par l'eau ; on lave longtemps à l'eau bouillante la matière insoluble. On traite séparément cette matière et la dissolution dans l'eau.

Partie insoluble. — La matière qui reste indissoute par l'eau contient une partie de la silice et de l'alumine du minéral, l'oxyde de fer, la chaux et la magnésie. La chaux est à l'état de carbonate ; l'oxyde de fer, la silice et l'alumine retiennent une petite quantité d'alcalis en combinaison.

On attaque par l'acide azotique, on évapore à sec, et on reprend par le même acide ; on pèse la silice qui reste insoluble : c'est là seulement un dosage partiel, car une grande partie de la silice se trouve dans la dissolution dans l'eau.

La liqueur azotique est évaporée à sec, le résidu est chauffé à 180 degrés environ, tant qu'il se dégage des vapeurs rutilantes, il est traité ensuite par une dissolution saturée d'azotate d'ammo-

niaque. On a en dissolution la chaux et la magnésie, qu'on dose par les méthodes exposées précédemment : l'alumine et l'oxyde de fer restent indissous ; on les calcine et on les pèse ensemble, on procède ensuite à leur séparation comme nous l'indiquerons bientôt. Pour l'alumine, comme pour la silice, le dosage est partiel, car une fraction notable de cette base a passé dans la dissolution alcaline.

Dissolution. — La liqueur contient, avec un excès d'alcalis et de carbonates alcalins, tout le chrome à l'état de chromates, et une partie de la silice et de l'alumine à l'état de silicates et d'aluminates alcalins. On l'acidifie fortement par l'acide chlorhydrique, on évapore lentement à siccité, en ajoutant de temps en temps de l'acide et de l'hydrogène sulfuré dissous dans l'eau. Le résidu est maintenu pendant vingt-quatre heures à une température voisine de 100 degrés, puis traité par l'acide chlorhydrique. L'acide dissout l'alumine, l'oxyde de chrome et les alcalis ; il laisse insoluble la silice seule ; on la pèse après l'avoir lavée longtemps à l'eau bouillante, séchée à 100 degrés et calcinée ; on ajoute son poids à celui de la silice obtenue dans la première série d'opérations.

Dans la liqueur chlorhydrique, on précipite ensemble, par l'ammoniaque, l'alumine et l'oxyde de chrome : ces deux oxydes entraînent une proportion très-appréciable d'alcalis ; on les purifie en suivant la marche précédemment indiquée. Lorsqu'on a obtenu l'alumine et l'oxyde de chrome suffisamment purs, on sèche, on calcine, et on pèse. On cherche ensuite à séparer approximativement l'alumine de l'oxyde de chrome, par fusions successives, avec des proportions relativement très-faibles de carbonate de soude ; après chaque fusion, on traite par l'eau bouillante pour dissoudre le chromate de soude qui a été produit. Après avoir pesé l'alumine indissoute, on ajoute son poids à celui qui a été obtenu dans les premières opérations : on calcule l'oxyde de chrome par différence.

On perd certainement un peu de l'alumine dans la dernière partie de l'analyse, et l'erreur est reportée sur l'oxyde de chrome. L'analyse ne donne pas des nombres exacts : on trouve plus d'oxyde de chrome et moins d'alumine que n'en renferme la matière proposée. Pour la silice, l'oxyde de fer, la chaux et la magnésie, les causes d'erreur sont celles qui se présentent ordinai-

rement dans l'analyse des minéraux : le degré d'exactitude obtenu peut être considéré comme suffisant.

OXYDE DE CHROME HYDRATÉ.

L'oxyde de chrome hydraté, de même que l'oxyde anhydre, existe seulement à l'état de mélange avec un silicate, qu'il colore en beau vert d'herbe. Le silicate est hydraté, il contient comme bases la magnésie et l'oxyde de fer ; les acides un peu forts l'attaquent assez facilement, et dissolvent en même temps la plus grande partie de l'oxyde de chrome.

Pour cette espèce minérale, comme pour la première, l'action des réactifs ne peut servir à résoudre la question véritablement importante, c'est-à-dire indiquer à quel état chimique se trouve l'oxyde de chrome. On admet qu'il est simplement mélangé avec le silicate, mais il est bien possible qu'une partie au moins de l'oxyde métallique soit combinée avec l'acide silicique.

Le minéral forme de petites veinules, ou remplit des nids de faibles dimensions, dans le grès permien ; on ne l'a encore signalé qu'à *Okhusks* (Sibérie).

D'après une analyse déjà ancienne, le minéral contient :

Oxyde de chrome	34,00
Peroxyde de fer	7,20
Magnésie	7,50
Silice	27,45
Eau	23,00
	99,15

Analyse. — La marche à suivre pour l'analyse de ce minéral diffère un peu de celle que nous venons d'exposer pour l'oxyde de chrome anhydre. On détermine l'eau par calcination, et nous n'avons pas à insister sur cette partie des opérations.

Pour doser l'acide silicique et les bases, on attaque 2 grammes du minéral par l'acide chlorhydrique, on évapore à siccité, et on reprend par l'acide chlorhydrique. On ne parvient pas à redissoudre la totalité de l'oxyde de chrome, en sorte que cet oxyde se trouve divisé en deux parties : l'une reste avec la silice, l'autre passe dans la liqueur acide.

Partie insoluble. — La matière indissoute par l'acide chlorhydrique contient toute la silice, et une partie seulement de l'oxyde

de chrome ; on sèche à 100 degrés, on calcine, et on pèse. On fait ensuite fondre au creuset d'argent, avec des réactifs alcalins : 1/2 partie de nitre, 2 parties de carbonate de soude, 2 à 3 parties de potasse. Après refroidissement, on traite par l'eau ; on acidifie par l'acide chlorhydrique, on évapore à sec, et on reprend par le même acide. On sépare ainsi la silice, mais on ne cherche pas à la peser, ni même à lui enlever la totalité des sels alcalins par des lavages prolongés ; il suffit de laver assez longtemps pour dissoudre le chlorure de chrome ; l'évaluation de la silice est obtenue par différence, plus exactement que par la pesée directe.

On fait arriver un peu d'hydrogène sulfuré dans la liqueur acide, afin de ramener certainement tout l'acide chromique à l'état d'oxyde de chrome ; on précipite ensuite cet oxyde par l'ammoniaque, et on le purifie avec les précautions précédemment indiquées. On pèse l'oxyde de chrome calciné ; on déduit la proportion de la silice par différence, d'après la somme des poids de la silice et de l'oxyde.

Liqueur chlorhydrique. — La dissolution dans l'acide chlorhydrique renferme la magnésie, l'oxyde de fer et une partie de l'oxyde de chrome. On la traite par l'ammoniaque : le précipité contient l'oxyde de chrome et l'oxyde de fer, et, de plus, une partie de la magnésie ; le reste de la terre alcaline se trouve dans la liqueur ammoniacale, qui doit être conservée jusqu'après l'examen du précipité.

Le précipité, bien lavé, est séché, et calciné dans un creuset fermé ; puis, soumis à l'action de l'hydrogène pur et sec, au rouge vif ; on laisse refroidir dans le gaz réductif.

La matière ainsi obtenue contient : le fer, à l'état métallique ; l'oxyde de chrome, en grande partie à l'état libre, peut-être cependant combiné avec une petite quantité de magnésie ; enfin, la magnésie caustique. On la met en suspension dans l'eau faiblement acidulée par l'acide chlorhydrique ; on prolonge le contact jusqu'à dissolution complète du fer, ce qu'on reconnaît facilement au dégagement très-lent de bulles d'hydrogène, qui se manifeste tant qu'il reste encore du fer non dissous. Lorsque ce dégagement de bulles a cessé, on recueille la partie indissoute sur un filtre, on lave à l'eau froide, on sèche, et on pèse après calcination. On obtient ainsi l'oxyde de chrome à très-peu près pur ; il retient tout au plus une très-petite quantité de magnésie,

qu'on est forcé de négliger. On ajoute son poids à celui de l'oxyde qui est resté avec la silice.

Il reste à séparer l'oxyde de fer de la magnésie : nous décrirons plus loin les divers procédés qui peuvent conduire à la séparation ; nous indiquerons seulement ici la marche qu'il convient de suivre. On traite la liqueur chlorhydrique par l'hydrogène sulfuré, et on sature progressivement l'acide chlorhydrique et l'hydrogène sulfuré par l'ammoniaque. On précipite ainsi le fer seul à l'état de sulfure : la magnésie reste en entier dans la dissolution. On transforme le sulfure de fer en peroxyde, et on pèse cet oxyde ; on précipite la magnésie par le phosphate de soude, et on prend le poids du phosphate de magnésie calciné.

Observation. — Dans cette analyse, on obtient des résultats un peu incertains : l'oxyde de chrome est divisé en deux parties. Pour la première, la détermination n'est pas très-exacte, parce qu'il faut séparer l'oxyde de chrome des alcalis ; il est difficile de ne pas perdre un peu d'oxyde métallique lorsqu'on cherche à le purifier convenablement. Pour la seconde partie, on traite par l'acide chlorhydrique très-faible l'oxyde de chrome fortement calciné dans l'hydrogène, retenant peut-être un peu de magnésie combinée ; on est exposé à laisser un peu de magnésie avec l'oxyde de chrome, ou bien à dissoudre une petite quantité de l'oxyde métallique lorsqu'on emploie l'acide assez fort pour dissoudre la totalité de la terre alcaline.

Les erreurs commises sur les deux portions de l'oxyde de chrome sont reportées sur les déterminations de la silice et de la magnésie. Le dosage de l'oxyde de fer est seul fait avec l'exactitude désirable. On peut, du reste, éviter la division de l'oxyde de chrome en suivant, dans l'analyse, la méthode que nous avons indiquée pour la première espèce minérale ; mais on n'obtient pas des résultats notablement plus exacts.

FER CHROMÉ.

Le fer chromé se présente sous des aspects assez divers : tantôt il est en petits grains octaédriques parfaitement cristallisés, doués d'un certain éclat métallique, et d'une couleur brune très-foncée, presque noire ; tantôt il se présente en masses amorphes, dépourvues de tout éclat métallique, à cassure esquilleuse, et d'une

couleur variable depuis le noir jusqu'au gris légèrement violacé. La composition chimique, imparfaitement indiquée, du reste, par de nombreuses analyses, paraît assez variable, en sorte qu'on pourrait admettre plusieurs variétés de fer chromé. Il convient d'attendre encore, avant d'établir des formules représentant ces variétés ; d'un côté, les analyses ne donnent pas des résultats très-exacts, et d'un autre côté, les différences de composition peuvent provenir seulement de mélanges d'une seule espèce minérale bien définie, avec du quartz, avec de l'oxyde de fer, et avec des silicates de chaux et de magnésie.

On a trouvé, dans tous les échantillons analysés, de l'oxyde de chrome, de l'oxyde de fer, de l'alumine et de l'acide silicique ; quelques échantillons ont donné, de plus, de petites quantités de chaux et de magnésie. On n'a pas encore réussi à mettre hors de doute le degré d'oxydation du fer ; on ne connaît pas exactement l'état chimique de l'acide silicique et de l'alumine. Les minéralogistes ont encore bien des questions à résoudre avant de signaler les espèces réellement distinctes, qui sont maintenant comprises sous la désignation générale de fer chromé.

Ces minéraux sont généralement inattaquables par les acides. Lorsqu'on les chauffe au rouge vif dans un courant rapide d'hydrogène parfaitement sec, l'oxyde de fer perd une grande partie de son oxygène ; mais on n'arrive que très-difficilement à ramener la totalité de l'oxyde de fer à l'état de fer métallique. Par fusion prolongée avec les réactifs alcalins (mélange de nitre, de carbonates alcalins et d'alcalis caustiques), les diverses variétés de fer chromé sont attaquées, avec formation de chromates, de silicates et d'aluminates alcalins. L'attaque est très-difficilement complète, il faut presque toujours répéter la fusion avec les réactifs, avant d'arriver à la transformation totale de l'oxyde de chrome en acide chromique.

La proportion d'oxyde de chrome contenue dans les fers chromés est très-variable, même pour les échantillons dans lesquels on ne peut pas distinguer à la loupe des mélanges de minéraux différents : les limites extrêmes paraissent être 35 et 65 pour 100 ; la plupart des échantillons donnent à l'analyse de 50 à 55 pour 100 d'oxyde de chrome. Nous ne citerons qu'un seul exemple numérique : l'analyse du fer chromé de *Baltimore*, en grains oc-

taédriques bien nets, exempts de tout mélange visible, a donné les résultats suivants :

Peroxyde de fer	30,00
Oxyde de chrome	63,40
Alumine	2,00
Silice	2,20
Chaux	2,00
	99,60

Dans ce minéral, l'oxyde de fer peut être complétement réduit par l'hydrogène, et la perte de poids indique que le fer est en entier à l'état de peroxyde.

Analyse. — L'analyse doit être faite sur un poids assez petit, sur 2 grammes au plus ; on réduit le minéral en poudre impalpable par porphyrisation et par lévigation. Après avoir séché et pesé, on fait fondre au creuset d'argent, avec 1 partie de nitre, 3 parties de carbonate de soude, et 3 parties de potasse. Comme la fusion de l'alcali caustique donne toujours lieu à des projections, il est nécessaire de faire fondre d'abord la potasse toute seule ; on laisse refroidir, et on ajoute le mélange de fer chromé avec le nitre et avec le carbonate alcalin.

Il convient d'opérer sous le moufle d'un four de coupelle, parce qu'il faut maintenir les matières en fusion pendant au moins une heure et demie ; la conduite du feu est trop difficile dans un four de calcination, et il faut une assez grande habitude pour réussir l'opération.

On agite de temps en temps avec la spatule, afin de maintenir constamment le fer chromé en suspension dans les réactifs alcalins en fusion. Malgré toutes ces précautions, le minéral n'est que partiellement attaqué ; on ne doit cependant pas chauffer plus longtemps, dans l'espérance de rendre l'attaque plus complète. Après une heure et demie de fusion, le nitre est entièrement décomposé, et l'oxydation du sesquioxyde de chrome ne fait plus que des progrès insensibles.

On laisse refroidir, et on traite par l'eau bouillante ; on dissout ainsi tous les chromates alcalins qui ont été produits, une partie de la silice et de l'alumine, combinées avec les alcalis, et enfin les alcalis en excès, caustiques ou carbonatés. La partie indissoute

contient, avec le fer chromé non attaqué, un peu de silice et d'alumine, l'oxyde de fer, la chaux et la magnésie, qui proviennent de la portion du minéral sur laquelle les réactifs alcalins ont exercé leur action.

La partie insoluble, étant bien lavée à l'eau bouillante, est traitée par l'acide chlorhydrique un peu étendu. L'acide dissout l'oxyde de fer, la chaux, la magnésie, l'alumine et une partie de la silice ; il laisse insolubles le fer chromé non attaqué et une petite quantité de la silice. Le poids de ce résidu est ordinairement une fraction très-notable du poids du minéral sur lequel on opère. Il faut recommencer sur ce résidu la même série d'opérations : fusion au creuset d'argent avec une proportion considérable de réactifs alcalins ; traitement par l'eau bouillante ; attaque par l'acide chlorhydrique de la partie insoluble dans l'eau. Ce second résidu contient un peu de fer chromé non attaqué, mélangé d'un peu de silice ; on le sèche, on le calcine et on le pèse. Lorsque son poids ne dépasse pas $0^{g},02$ à $0^{g},03$, on peut admettre, sans erreur appréciable, que sa composition est celle du fer chromé lui-même, et retrancher son poids de celui du minéral qu'on a soumis à l'analyse. Si, au contraire, ce second résidu pèse de $0^{g},10$ à $0^{g},15$, ce qui se présente presque toujours, il convient de l'attaquer encore une fois comme le minéral lui-même.

Après toutes ces opérations, on obtient :

1° Un résidu très-sensible, qui est considéré comme du fer chromé non attaqué ; on le pèse, afin de savoir sur quel poids exact du minéral les opérations analytiques vont être faites ;

2° Une dissolution dans l'eau, qui renferme un énorme excès d'alcalis caustiques et de carbonates alcalins, et dans laquelle se trouvent la totalité du chrome à l'état de chromates, presque toute la silice et la majeure partie de l'alumine, à l'état de silicates et d'aluminates alcalins ;

3° Une liqueur chlorhydrique qui renferme la totalité de l'oxyde de fer, de la chaux et de la magnésie, une partie de l'alumine, un peu de silice et une portion relativement très-faible d'alcalis.

Dissolution dans l'eau. — On acidifie peu à peu par l'acide chlorhydrique, on évapore lentement à sec, en ajoutant à plusieurs reprises de l'acide chlorhydrique, de l'alcool et de l'hydrogène sulfuré ; ces additions ont pour but de ramener l'acide chromique à l'état d'oxyde de chrome. Lorsqu'on pense avoir atteint ce ré-

sultat, on dessèche entièrement, et on maintient le résidu sec à une température voisine de 100 degrés, pendant vingt-quatre heures; on reprend ensuite par l'acide chlorhydrique assez étendu, auquel on ajoute un peu d'hydrogène sulfuré.

La partie indissoute est la silice; on la pèse après calcination : on n'a là qu'une partie de la silice du minéral, une autre partie se trouve dans la liqueur chlorhydrique avec l'oxyde de fer, la chaux et la magnésie.

La dissolution chlorhydrique obtenue dans cette série des opérations contient l'oxyde de chrome, une fraction de l'alumine; elle renferme en outre une proportion considérable de chlorures alcalins. On la traite par l'ammoniaque employée en grand excès, et on chauffe jusqu'à décoloration complète. Le précipité renferme l'oxyde de chrome et l'alumine, entraînant une quantité notable d'alcali.

Il faut purifier le précipité, d'abord par lavages à l'eau bouillante, ensuite par dissolution dans l'acide chlorhydrique, et par une seconde précipitation par l'ammoniaque. Ce second précipité, lavé longtemps à l'eau bouillante, peut être considéré comme de l'oxyde de chrome et de l'alumine, à peu près exempts d'alcalis et de sels alcalins.

On le pèse après calcination, et on cherche à séparer le plus possible l'alumine, en suivant la marche précédemment indiquée. On pèse l'alumine qu'on est parvenu à séparer, et on évalue l'oxyde de chrome par différence : l'évaluation n'est pas exacte, parce qu'il reste toujours un peu d'alumine avec l'oxyde de chrome; on obtient pour ce dernier un poids trop fort.

Liqueur chlorhydrique. — La marche qu'il convient d'adopter pour l'examen de la liqueur dépend en partie de la proportion de la silice qui a été trouvée dans la dissolution alcaline. Lorsqu'on a obtenu un poids très-faible de silice, on peut admettre que la liqueur chlorhydrique n'en renferme qu'une quantité très-petite; il est alors convenable de la négliger. Dans le cas contraire, il faut commencer par séparer la silice que contient la liqueur, en évaporant à sec, et en reprenant par l'acide chlorhydrique. L'évaporation fait perdre une quantité appréciable d'oxyde de fer et d'alumine, car les chlorures sont assez facilement entraînés par les vapeurs d'eau et d'acide chlorhydrique; on ne doit donc faire cette évaporation que dans le cas où elle est réellement in-

dispensable, c'est-à-dire lorsqu'on présume que la liqueur acide contient une proportion un peu forte de silice.

Dans les deux cas, on a dans la liqueur acide l'oxyde de fer, la chaux, la magnésie et un peu d'alumine. On précipite l'alumine et l'oxyde de fer par l'ammoniaque : ces deux oxydes entraînent une petite quantité des deux terres alcalines ; on les purifie en les dissolvant dans l'acide chlorhydrique, et en les précipitant de nouveau par l'ammoniaque. Ce moyen de purification est assez imparfait, mais il suffit en général, parce que les fers chromés ne contiennent que très-peu de chaux et de magnésie.

On pèse ensemble l'oxyde de fer et l'alumine ; on effectue ensuite leur séparation et leur dosage par la série d'opérations que nous décrirons plus loin avec détail, en réduisant l'oxyde de fer par l'hydrogène, dissolvant le fer métallique par un acide extrêmement étendu, à froid, peroxydant le fer et le précipitant par l'ammoniaque. On pèse ainsi séparément l'alumine et l'oxyde de fer, et on a comme vérification la somme du poids des deux oxydes.

Dans la liqueur ammoniacale, qui renferme seulement les terres alcalines, on précipite successivement la chaux par l'oxalate d'ammoniaque, et la magnésie par le phosphate de soude.

Observations. — L'analyse ainsi conduite est très-longue, et ne donne pas des résultats suffisamment exacts. L'alumine et la silice sont divisées en deux parties.

Pour l'alumine, on ne sépare que très-imparfaitement la portion qui accompagne l'oxyde de chrome, et il en résulte une erreur appréciable pour l'alumine et pour l'oxyde de chrome lui-même. On ne peut même pas apprécier l'importance de cette erreur ; elle peut être très-forte ou presque négligeable, suivant que le fer chromé contient plusieurs centièmes d'alumine ou qu'il n'en renferme que des traces ; l'erreur dépend également beaucoup de l'habileté de l'opérateur.

Le premier dosage partiel de la silice (partie contenue dans la dissolution alcaline) est assez incertain, en raison de la proportion considérable des alcalis ; il y a perte notable de silice dans l'évaporation de la liqueur très-acide et très-étendue ; il est impossible d'enlever à toute la silice sa solubilité dans l'acide chlorhydrique. Il en résulte une nouvelle cause d'inexactitude pour le dosage de l'oxyde de chrome, car la silice redissoute passe avec cet oxyde.

Quant à la seconde partie de la silice, qui se trouve avec l'oxyde de fer, ou bien on la néglige tout à fait, ou bien on l'évalue très-peu exactement, car on ne rend pas la silice nettement insoluble par l'évaporation à sec de la liqueur chlorhydrique, qui renferme beaucoup d'oxyde de fer.

L'incertitude que présentent les déterminations de la silice et de l'alumine est d'autant plus grande qu'on est obligé d'employer un poids plus considérable de réactifs alcalins pour attaquer le minéral. Ces réactifs ne sont pas rigoureusement purs ; ils contiennent au moins des traces de silice, d'alumine et de chaux. Il en résulte qu'on ne pourrait avoir aucune confiance dans l'exactitude des dosages pour ces trois corps, quand bien même on parviendrait à rendre négligeables les causes d'erreur que nous avons signalées.

Il est possible d'obtenir des résultats un peu moins inexacts, en modifiant le procédé d'analyse de manière à diminuer beaucoup la quantité des réactifs alcalins. Le fer chromé, réduit en poudre impalpable par levigation, est placé dans une grande nacelle en platine, tarée ou pesée, et chauffé jusqu'au rouge vif dans un tube de porcelaine, dans lequel on fait passer un courant très-rapide d'hydrogène pur, et surtout parfaitement desséché. Comme l'action réductrice du gaz est très-lente, il faut prolonger la réduction pendant au moins quatre heures, lorsqu'on opère sur 2 grammes de fer chromé. **Modification du procédé d'analyse.**

On laisse refroidir dans l'hydrogène, puis on retire la nacelle du tube, et on pèse ; la perte de poids n'est utile à connaître que dans un seul cas, lorsque la réduction de l'oxyde de fer a été obtenue complète. La perte dans l'hydrogène peut alors être considérée comme représentant l'oxygène combiné au fer. On reconnaît seulement par les opérations ultérieures si la réduction a été totale ou partielle ; il faut donc toujours peser la matière retirée du tube de porcelaine : on voit plus tard s'il est possible de tirer partie du nombre obtenu.

La matière est traitée d'abord par l'acide chlorhydrique faible, qui dissout le fer, la chaux, la magnésie, et peut-être un peu de silice ; l'acide laisse indissous l'oxyde de chrome, l'alumine, la majeure partie de la silice, et enfin la portion de fer chromé sur laquelle l'hydrogène n'a pas agi.

Liqueur chlorhydrique. — La recherche de la silice dans la

liqueur acide ne conduirait pas à sa détermination un peu exacte; la silice est en trop petite quantité, et la liqueur contient trop d'oxyde de fer; il faut donc opérer comme si la dissolution ne renfermait que des chlorures de fer, de calcium et de magnésium. On précipite le fer à l'état de sulfure, par l'hydrogène sulfuré, en saturant peu à peu l'acide et le réactif par l'ammoniaque. Le sulfure de fer est transformé en peroxyde, et ce dernier est pesé après calcination. Dans la liqueur filtrée, et sans décomposer le sulfhydrate, on précipite la chaux par l'oxalate d'ammoniaque, et ensuite la magnésie par le phosphate de soude.

Partie insoluble. — La matière insoluble dans l'acide chlorhydrique étendu est mélangée avec 1 partie de nitre, 2 parties de carbonate de soude; le mélange est introduit dans un creuset d'argent dans lequel on a fait fondre 2 parties de potasse. On chauffe sous le moufle un peu au-dessus du rouge sombre; on maintient les matières en fusion pendant une demi-heure, en agitant de temps en temps. Après refroidissement, on traite par l'eau. Lorque l'action de l'hydrogène a été complète, et le fer dissous en entier par l'acide chlorhydrique, toute la matière contenue dans le creuset d'argent est dissoute par l'eau; dans le cas contraire, l'eau laisse un résidu d'oxyde de fer, d'alumine, de magnésie, de carbonate de chaux, retenant un peu de silice. Dans ces deux cas, on doit chercher dans la dissolution la silice, l'alumine et l'acide chromique.

Les déterminations sont un peu moins inexactes que dans le procédé d'analyse que nous avons exposé d'abord.

Dans le premier cas, lorsque l'action de l'hydrogène a été complète, l'analyse est promptement terminée, et on obtient pour l'oxyde de fer, pour la chaux et pour la magnésie, des nombres fort exacts; on a, de plus, l'état d'oxydation du fer d'après la perte de poids éprouvée dans l'hydrogène; l'analyse laisse encore à désirer pour la détermination de la silice et pour la séparation de l'alumine d'avec l'oxyde de chrome.

Dans le second cas, lorsque l'eau ne dissout pas toute la matière contenue dans le creuset d'argent, il faut traiter le résidu par l'acide chlorhydrique et doser dans la liqueur l'oxyde de fer, l'alumine, la chaux et la magnésie; il convient même quelquefois de chercher à évaluer la silice. L'emploi de l'hydrogène ne présente plus alors qu'un seul avantage, celui de permettre l'attaque complète du minéral par une seule fusion avec une quantité re-

lativement faible de réactifs alcalins : on n'a plus aucune indication sur le degré d'oxydation du fer, et, de plus, les dosages de l'oxyde de fer, de la chaux, de la magnésie et de l'alumine sont divisés en deux parties.

D'après ces observations, lorsque la réduction de l'oxyde de fer par l'hydrogène peut être obtenue complète, la modification au procédé d'analyse offre de grands avantages ; elle rend les opérations plus rapides et les dosages moins inexacts. Lorsqu'on n'arrive pas à ce résultat, les opérations sont peut-être un peu plus simples que lorsqu'on attaque directement le minéral par les réactifs alcalins, mais les dosages ne sont pas faits avec une exactitude beaucoup plus grande.

CHAPITRE II.

VANADIUM. $Va = 856,89$.

Le vanadium est préparé par deux procédés différents : en réduisant l'acide vanadique par le potassium ; en décomposant par la chaleur le chlorure de vanadium ammoniacal. Le premier procédé donne le métal sous forme d'une poudre presque noire ; dans le second, on obtient le vanadium en pellicule très-mince, d'un blanc d'argent, douée de l'éclat métallique, collée contre les parois de la boule de verre dans laquelle on fait l'expérience.

Le vanadium métallique n'est pas attaqué par les acides non oxydants ; il l'est au contraire avec une grande facilité par l'acide azotique et par l'eau régale. Il n'est pas attaqué par les alcalis caustiques et par les carbonates alcalins, même par voie sèche ; il est oxydé rapidement par le nitre.

Le vanadium ne s'oxyde à l'air qu'à l'aide de la chaleur ; il est à peu près inaltérable à la température ordinaire dans l'air humide comme dans l'air sec ; il forme avec l'oxygène des composés assez nombreux, deux oxydes et un acide ; de plus, l'acide vanadique se combine dans plusieurs proportions avec l'oxyde. Les compositions des deux oxydes et de l'acide sont représentées par les formules VO, VO^2, VO^3.

On n'a pas encore réussi à combiner directement le vanadium avec le soufre : en chauffant au rouge le protoxyde de vanadium dans un courant d'hydrogène sulfuré sec, on a préparé un sulfure correspondant au bioxyde. Le même sulfure VS^2 et le persulfure VS^3 s'obtiennent assez facilement par voie humide ; les deux composés se comportent comme acides avec les sulfures alcalins, et forment des sulfosels solubles, remarquables par la coloration rouge que possèdent leurs dissolutions.

On connaît deux chlorures de vanadium : l'un d'eux, VCl^3, correspondant au bioxyde, s'obtient seulement par voie humide, en traitant l'acide vanadique par l'acide chlorhydrique en présence

d'une matière organique ; lorsqu'on évapore à sec la dissolution, il y a décomposition partielle du chlorure. Le second, VCl^5, répond à l'acide vanadique ; on le prépare en faisant arriver un courant de chlore sec sur un mélange de protoxyde de vanadium et de charbon, chauffé jusqu'au rouge. C'est un liquide jaunâtre, très-volatil, répandant dans l'air humide des fumées abondantes ; il est soluble dans l'eau ; mais la dissolution est peu stable, elle dégage du chlore, même à la température ordinaire. La propriété la plus importante du perchlorure est d'absorber le gaz ammoniac ; le composé, chauffé jusqu'au rouge sombre dans une atmosphère de gaz ammoniac, donne du sel ammoniac et du vanadium métallique.

Le vanadium paraît avoir peu d'affinité pour le phosphore : les deux corps ne se combinent pas directement ; on ne peut obtenir un phosphure qu'en chauffant le phosphate au creuset brasqué ; on n'a donné aucune formule au composé ainsi obtenu.

Les alliages du vanadium ont été fort peu étudiés.

§ 1. — Combinaisons du vanadium avec l'oxygène.

Les deux composés les plus importants du vanadium et de l'oxygène sont le bioxyde et l'acide vanadique, qui peuvent tous les deux se combiner avec les acides et avec les alcalis. Le protoxyde n'a pas encore été obtenu en combinaison, même avec les acides les plus énergiques ; il n'a aucune affinité pour les alcalis ; il est irréductible par l'hydrogène et par le charbon ; cette propriété est quelquefois utilisée pour le dosage du vanadium.

Le protoxyde contient :

Vanadium.....	89,55
Oxygène.....	10,45
	100,00

BIOXYDE DE VANADIUM. VO^2.

L'oxyde de vanadium est noir, pulvérulent, infusible ; il est réduit à l'état de protoxyde par l'hydrogène et par le charbon ; lorsqu'en employant l'hydrogène on cherche à obtenir le pro-

toxyde pur, il est nécessaire de faire arriver le gaz pur et sec en courant très-rapide, et de chauffer jusqu'au rouge très-vif. Avec le charbon on a toujours le protoxyde mélangé avec un peu de charbon en excès, et ce mélange ne peut pas être utilisé pour le dosage du vanadium.

Chauffé au contact de l'air, l'oxyde absorbe de l'oxygène, mais il est impossible de le faire passer complétement à l'état d'acide vanadique. Le produit obtenu par le grillage prolongé de l'oxyde renferme, en proportions variables, de l'oxyde de vanadium et de l'acide vanadique.

L'oxyde anhydre se dissout lentement dans les acides forts ; les dissolutions sont vertes. Il se dissout également avec lenteur dans les liqueurs alcalines, en donnant des dissolutions brunes de vanadites alcalins. Il est même un peu soluble dans les carbonates alcalins ; les dissolutions sont bleues. En présence des alcalis, l'oxyde de vanadium absorbe rapidement l'oxygène de l'air, et passe entièrement à l'état d'acide vanadique. Lorsqu'on chauffe au rouge l'oxyde de vanadium avec du nitre, de la potasse, de la soude ou des carbonates alcalins, on obtient des vanadates alcalins, solubles dans l'eau ; les dissolutions sont incolores.

On obtient l'oxyde de vanadium hydraté en traitant par le carbonate de soude une dissolution de vanadium ; il faut avoir soin d'employer la quantité de réactif strictement nécessaire pour la saturation de l'acide, et d'opérer tout à fait à l'abri du contact de l'air. Le précipité ainsi obtenu, lavé pendant longtemps, retient encore une proportion très-appréciable d'alcali ; il faut le considérer plutôt comme un *sous-vanadite* que comme un hydrate ; aussi ne citerons-nous aucune formule pour représenter sa composition. Il est brun, gélatineux, facilement soluble dans les acides, dans les dissolutions alcalines, et dans les carbonates alcalins ; il absorbe l'oxygène de l'air avec une grande rapidité.

L'oxyde de vanadium contient :

Vanadium	81,08
Oxygène	18,92
	100,00

SELS DE VANADIUM.

L'oxyde de vanadium se comporte avec les acides comme une

base très-faible; il a des propriétés acides bien marquées en présence des alcalis et de toutes les bases fortes.

Les combinaisons salines, formées par l'oxyde de vanadium avec les acides, sont brunes lorsqu'elles sont anhydres ; les sels hydratés sont verts, les dissolutions sont également vertes[1]. Dans tous ces composés, l'oxyde ne paraît pas avoir de tendance à absorber l'oxygène de l'air. La dissolution chlorhydrique de vanadium présente les caractères suivants :

Lorsqu'on verse dans cette dissolution une liqueur alcaline, on voit se former un précipité grisâtre, devenant presque immédiatement brun, assez gélatineux; il se dissout complétement dans un faible excès de la liqueur alcaline; mais lorsqu'on ajoute ensuite un très-grand excès d'alcali, il se reforme un nouveau précipité brun ; cette seconde précipitation est partielle, la liqueur alcaline reste colorée en brun. En lavant le précipité avec de l'eau pure, on le dissout assez aisément, et on obtient une liqueur brune.

Ces réactions s'expliquent de la manière suivante : l'alcali, employé en quantité suffisante pour saturer l'acide de la dissolution, précipite complétement l'oxyde de vanadium hydraté, retenant un peu d'alcali combiné ; c'est un *sous-vanadite* assez nettement insoluble dans l'eau. Une proportion un peu plus grande d'alcali fait passer la totalité de l'oxyde à l'état de vanadite alcalin, entièrement soluble dans l'eau, mais au contraire peu soluble dans une liqueur fortement alcaline.

Les carbonates neutres alcalins se comportent à peu près comme les alcalis caustiques ; le précipité de sous-vanadite alcalin, produit par une petite quantité de réactif, passe encore à l'état de vanadite entièrement soluble dans l'eau, lorsqu'on emploie une proportion un peu plus grande de carbonate alcalin ; il est presque entièrement insoluble dans une dissolution concentrée de carbonate de potasse ou de soude.

Avec les bicarbonates, les réactions sont un peu différentes : on obtient d'abord un précipité brun, qui renferme l'oxyde de vanadium hydraté, combiné avec une petite proportion d'alcali; un excès assez grand de réactif redissout entièrement le précipité; la liqueur est colorée en bleu ; elle se trouble lorsqu'on la porte à l'ébullition, et laisse déposer la majeure partie du vana-

[1] Quelquefois cependant on obtient des dissolutions bleues.

dium à l'état de vanadite ; la dissolution retient encore un peu de vanadite, qui la colore en brun.

L'ammoniaque, employée en très-grand excès, produit dans la dissolution de vanadium un précipité brun, qui renferme de l'ammoniaque ; il est considéré comme du vanadite d'ammoniaque. La précipitation est complète lorsque la liqueur renferme beaucoup d'ammoniaque et de sels ammoniacaux ; le précipité se dissout lentement lorsqu'on cherche à le laver avec de l'eau pure ; la dissolution est brune.

Les matières organiques modifient notablement les réactions que nous venons d'exposer; elles s'opposent en général à la précipitation de l'oxyde de vanadium par les alcalis caustiques, par les carbonates alcalins, et par l'ammoniaque ; elles sont au contraire à peu près sans influence sur les réactions suivantes :

L'hydrogène sulfuré, alors même qu'il est employé en très-grand excès, ne donne pas de précipité dans la dissolution de chlorure de vanadium lorsqu'elle est un peu concentrée; dans une liqueur étendue il y a précipitation partielle de sulfure ; lorsque la liqueur acide proposée renferme des métaux précipitables par ce réactif, le précipité contient presque toujours un peu de vanadium. L'hydrogène sulfuré, agissant sur une liqueur acide, est donc un réactif incertain, qu'il faut éviter d'employer pour séparer le vanadium des métaux, tels que le cuivre et le plomb ; on n'est jamais certain de retenir la totalité du vanadium en dissolution.

Le sulfhydrate d'ammoniaque produit d'abord un précipité noir de sulfure de vanadium, lequel se redissout avec facilité dans un excès de réactif; la dissolution est colorée en rouge très-foncé, pour peu que la proportion de vanadium soit notable ; lorsqu'on opère sur des traces de vanadium, on observe encore une coloration d'un brun rougeâtre fort appréciable. La dissolution est très-stable, et ne laisse déposer le sulfure de vanadium que par la décomposition totale du sulfure alcalin.

L'acide gallique produit un précipité bleu, presque noir, peu soluble dans l'acide chlorhydrique concentré ; il paraît être tout à fait insoluble dans l'acide très-étendu.

Le prussiate jaune donne un précipité d'un jaune un peu verdâtre ; il change peu à peu de couleur au contact de l'air, et devient vert.

Vanadites et sulfovanadites. — L'oxyde de vanadium forme par voie humide avec les alcalis des composés bruns, solubles dans l'eau, presque insolubles dans les liqueurs qui contiennent des alcalis libres ou des sels alcalins. Ces composés peuvent être désignés sous le nom de *vanadites;* leurs propriétés n'ont pas été bien étudiées, et leur caractère principal est celui que nous venons de rappeler : solubilité dans l'eau, insolubilité incomplète dans les sels alcalins et dans les alcalis en excès. Le vanadite d'ammoniaque est à peu près nettement insoluble en présence d'un excès de sels ammoniacaux et d'ammoniaque. Cette propriété peut être utilisée dans les analyses.

Les dissolutions brunes de vanadites alcalins absorbent assez rapidement l'oxygène, et se décolorent par suite de la transformation des vanadites en vanadates. La même affinité pour l'oxygène se retrouve dans les vanadites alcalins solides et encore humides ; elle est même plus marquée que celle des dissolutions, parce que ces composés sont précipités ordinairement par addition d'alcalis aux dissolutions brunes ; les précipités sont imprégnés d'une certaine proportion d'alcalis libres.

Les dissolutions de vanadites alcalins donnent des précipités plus ou moins bruns, lorsqu'on y verse des sels de baryte, de strontiane, de chaux, etc. Il est difficile d'obtenir des réactions bien nettes, parce que les dissolutions de vanadites contiennent presque toujours un peu d'alcalis ou de carbonates alcalins en excès ; on obtient en même temps les précipitations de vanadites insolubles, et celles des hydrates ou des carbonates, qui sont dues aux alcalis libres et aux carbonates alcalins. Les précipités sont presque tous aisément solubles dans les acides ; quelques-unes des dissolutions ainsi obtenues sont bleues ; cette coloration paraît devoir être attribuée à la formation de sels doubles.

Les vanadites alcalins, traités par l'hydrogène sulfuré, sont transformés en sulfosels très-solubles ; les dissolutions sont rouges : elles contiennent très-probablement le sulfure de vanadium VS^2 combiné avec les sulfures alcalins ; on peut les considérer comme des *sulfovanadites*. On obtient également des dissolutions rouges contenant le vanadium à l'état de sulfosels, en traitant les vanadites alcalins par le sulfhydrate d'ammoniaque ou par les sulfures de potassium et de sodium ; mais alors, les réactifs contenant ordinairement plus de soufre que les monosulfures, les dis-

solutions rouges doivent renfermer le persulfure de vanadium, VS^3, à l'état de sulfovanadates.

Lorsqu'on traite ces dissolutions par l'acide chlorhydrique très-étendu, ou par tout autre acide non oxydant, on précipite la majeure partie du vanadium à l'état de sulfure, mélangé d'un peu de soufre ; mais on n'arrive jamais à la précipitation totale, alors même qu'on ajoute seulement la quantité d'acide strictement nécessaire pour décomposer le sulfure alcalin. L'acide acétique et les autres acides organiques très-faibles ne donnent pas de meilleurs résultats que l'acide chlorhydrique.

On obtient la précipitation totale du sulfure de vanadium en ajoutant aux sulfosels un excès de sulfate ou de chlorure de cuivre ; le sulfure de cuivre qui se précipite entraîne la totalité du sulfure de vanadium ; le précipité obtenu peut être lavé avec assez de facilité.

L'oxyde de cuivre hydraté, encore humide, conduit au même résultat, mais il est moins convenable dans les opérations analytiques que les sels neutres de cuivre ; il doit être employé en petit excès, et alors le précipité contient un peu d'oxyde avec les sulfures de cuivre et de vanadium. La plupart des sels métalliques, dont les métaux forment des sulfures insolubles, se comportent très-probablement comme ceux de cuivre.

ACIDE VANADIQUE. VO^3.

L'acide vanadique est brun, fusible au rouge, un peu volatil, surtout lorsqu'il est chauffé dans un courant de gaz ; l'acide, fondu et refroidi lentement, se prend en une masse d'un jaune rougeâtre, à texture cristalline ; cette cristallisation un peu confuse ne s'observe pas quand l'acide n'est pas parfaitement pur.

Il est un peu soluble dans l'eau ; la dissolution est jaunâtre et rougit fortement la teinture de tournesol. L'acide hydraté est brun ; il rappelle, par son aspect comme par sa couleur, le peroxyde de fer hydraté. On lui enlève aisément l'eau en le chauffant un peu au-dessus du rouge sombre.

L'acide vanadique se dissout dans la plupart des acides ; on ne peut cependant pas le considérer comme doué de propriétés basiques. La dissolution dans l'acide chlorhydique est très-instable ; elle dégage du chlore à une très-douce chaleur, et devient verte.

La décomposition de l'acide vanadique est plus rapide encore lorsqu'on plonge dans la liqueur acide une lame de zinc ou de cuivre, ou bien lorsqu'on fait agir un réductif, par exemple l'acide sulfureux, l'hydrogène sulfuré, l'alcool, diverses matières organiques, etc. Il est difficile de ramener en totalité l'acide vanadique à l'état d'oxyde de vanadium ; on n'atteint ce résultat qu'en faisant agir très-longtemps le réductif sur la liqueur chlorhydrique, chauffée à 75 ou 80 degrés.

La dissolution de l'acide vanadique dans l'acide sulfurique est un peu plus stable ; elle devient plus lentement verte lorsqu'on la chauffe en présence des matières organiques, d'un métal ou d'un réductif gazeux.

L'acide vanadique fondu attaque rapidement le platine et la porcelaine.

L'acide vanadique se comporte comme acide assez énergique avec toutes les bases fortes, il peut même se combiner avec l'oxyde de vanadium. Les vanadates alcalins et plusieurs vanadates métalliques sont solubles ; le vanadate d'ammoniaque est presque insoluble dans une liqueur chargée d'ammoniaque et de sel ammoniac. Les sels alcalins sont rapidement transformés en sulfosels par l'hydrogène sulfuré, par le sulfhydrate d'ammoniaque et par les sulfures alcalins ; les dissolutions deviennent d'un rouge très-foncé.

L'acide vanadique est réduit par le charbon à l'état de protoxyde ; l'hydrogène sec le ramène à l'état de bioxyde ou à l'état de protoxyde, suivant la température à laquelle on opère. Au rouge sombre, et dans un courant un peu lent d'hydrogène, on obtient le bioxyde assez pur ; il faut chauffer très-longtemps au rouge vif, dans un courant rapide de gaz, pour obtenir le protoxyde.

L'acide vanadique contient :

Vanadium.....	74,06
Oxygène.....	25,94
	100,00

CARACTÈRES DES VANADATES.

L'acide vanadique forme avec les bases plusieurs séries de sels : les vanadates neutres répondent à la formule $VO^3 + RO$; ils sont jaunes ou même incolores, lorsque les oxydes combinés

avec l'acide vanadique n'ont aucune coloration particulière. Les vanadates acides paraissent contenir, les uns deux fois, les autres quatre fois plus d'acide que les sels neutres ; ils sont colorés en jaune orangé ou en rouge très-foncé.

Les vanadates neutres, formés par les alcalis fixes et par l'ammoniaque, sont ceux qui ont été le plus étudiés ; ils sont solubles dans l'eau, mais peu solubles dans l'alcool ; de plus, les vanadates alcalins ne se dissolvent qu'en très-faible proportion dans les liqueurs alcalines ; le vanadate d'ammoniaque est à peu près insoluble dans l'ammoniaque et dans le sel ammoniac.

Parmi les vanadates formés par les terres alcalines et les oxydes métalliques, plusieurs sont très-peu solubles dans l'eau et peuvent être préparés par doubles décompositions : ce sont ceux qui sont formés par la chaux, la baryte, par les oxydes de zinc, de cadmium, de plomb, d'argent et de mercure.

Tous ces composés se dissolvent assez aisément dans l'acide azotique. Ils sont décomposés par les carbonates alcalins, par voie humide et par voie sèche.

Aucun vanadate n'est tout à fait insoluble dans l'eau, en sorte que, dans les analyses, on ne doit pas, en général, chercher à précipiter l'acide vanadique à l'état de vanadate.

Les vanadates métalliques peu solubles, récemment précipités, sont transformés en sulfosels par le sulfhydrate d'ammoniaque et par les sulfures alcalins. Par un contact suffisamment prolongé avec ces réactifs, le vanadium se dissout presque en totalité : l'oxyde métallique est transformé en sulfure, qui reste en général insoluble, retenant un peu de sulfure de vanadium, qu'on ne parvient pas à enlever en lavant pendant très-longtemps avec de l'eau chargée de sulfhydrate.

Les vanadates alcalins en dissolution sont rapidement transformés en sulfovanadates par l'action de l'hydrogène sulfuré, ou par celle du sulfhydrate d'ammoniaque et des sulfures alcalins. Les dissolutions de sulfovanadates sont rouges lorsqu'elles sont un peu étendues ; elles sont presque brunes quand elles sont concentrées.

En décomposant le sulfure alcalin par l'acide chlorhydrique, l'acide sulfurique, ou par tout autre acide non oxydant, on précipite la majeure partie du vanadium à l'état de sulfure ; mais il reste toujours une quantité appréciable de ce métal dans la li-

queur, alors même qu'on a pris les plus grandes précautions pour éviter tout excès d'acide. Sous ce rapport, les sulfovanadates se comportent tout à fait comme les sulfovanadites.

Chalumeau. — L'acide vanadique et l'oxyde de vanadium présentent au chalumeau des caractères assez nets lorsqu'on opère sur l'oxyde et sur l'acide isolés de toute combinaison. Ces caractères perdent beaucoup de leur netteté en présence de divers oxydes métalliques, notamment en présence de l'oxyde de fer, qui se trouve en proportion considérable dans la plupart des minéraux, et dans les produits d'art qui renferment le vanadium.

Chauffés seuls à la flamme intérieure et sur le charbon, l'acide vanadique et l'oxyde sont ramenés à l'état de protoxyde, brun et terne.

Avec la soude on obtient une perle bien fondue ; brune, lorsqu'on opère à la flamme intérieure ; verdâtre, quand on chauffe à la flamme oxydante.

Avec le borax et avec le sel de phosphore, l'oxyde et l'acide entrent facilement en fusion ; les perles obtenues sont d'un très-beau vert, soit qu'on chauffe à la flamme oxydante, soit qu'on opère au feu de réduction.

§ 2. — Dosage du vanadium.

Dans l'analyse des minéraux et des produits divers qui contiennent du vanadium, on est conduit à des dissolutions renfermant le métal à l'état de vanadate alcalin, en présence d'une certaine quantité d'alcalis libres ou d'autres sels alcalins, ou bien encore à des liqueurs contenant le sulfure de vanadium dissous à l'état de sulfosel dans du sulfhydrate d'ammoniaque, ou dans des sulfures alcalins en excès. Dans les deux cas, les difficultés qu'offre le dosage du vanadium sont très-grandes ; on peut même dire que dans l'état actuel de la science ces difficultés sont insurmontables.

Vanadates alcalins.—Dans le premier cas, liqueur alcaline contenant l'acide vanadique, on peut arriver à une détermination approchée, en précipitant l'acide à l'état de vanadate d'ammo-

niaque. On acidifie légèrement par l'acide azotique, on verse de l'ammoniaque et du sel ammoniac ; on doit ajouter du sel ammoniac en cristaux jusqu'à ce que la liqueur refuse de le dissoudre. Le vanadate d'ammoniaque, peu soluble en présence de l'ammoniaque et du sel ammoniac, se dépose au bout de quelques heures ; on le lave par décantations avec de l'eau ammoniacale, saturée de sel ammoniac. Lorsque le lavage est terminé, on reçoit le vanadate sur un filtre, on sèche à 100 degrés ; on sépare autant que possible le précipité du papier ; on brûle ce dernier seul dans une petite capsule de porcelaine tarée ; aux cendres du filtre on ajoute le précipité qui a été séparé ; on chauffe très-lentement jusqu'à fusion, et on pèse après refroidissement. L'augmentation de poids de la capsule est considérée comme acide vanadique.

Observations. — Ce mode de dosage est très-défectueux ; il ne peut donner une approximation, encore assez douteuse, que dans des conditions spéciales. Nous signalerons les principales précautions à prendre, et les causes d'erreur.

L'insolubilité du vanadate d'ammoniaque dans une liqueur presque saturée de sel ammoniac n'est pas parfaitement nette ; on n'obtient la précipitation *à peu près* complète de l'acide vanadique qu'en opérant dans une liqueur assez concentrée. La première précaution à prendre est donc de concentrer la dissolution acide avant d'ajouter l'ammoniaque et le sel ammoniac ; malgré cette précaution, on perd toujours un peu d'acide vanadique, qui reste dissous. On en perd une nouvelle quantité dans les lavages du précipité ; cette perte est inévitable, car le précipité est imprégné de sels alcalins, et retient même très-probablement des alcalis fixes combinés avec l'acide vanadique ; il est indispensable de le laver très-longtemps.

Les lavages, si prolongés qu'ils soient, n'enlèvent peut-être pas la totalité des alcalis et des sels alcalins. Le seul moyen d'obtenir le vanadate d'ammoniaque certainement exempt d'alcalis fixes, serait de le redissoudre dans l'eau et de le précipiter de nouveau par l'ammoniaque et le sel ammoniac. Ce moyen ne peut pas être employé : il ferait perdre une proportion trop grande de l'acide vanadique, par suite de l'insolubilité peu nette du vanadate d'ammoniaque.

On est donc obligé de calciner le vanadate, qui retient peut-être un peu d'alcalis combinés, ou des sels alcalins simplement adhé-

rents, et cependant, pour arriver à ce point des opérations, on a déjà perdu certainement une proportion notable de l'acide vanadique.

Pendant la calcination il faut élever très-lentement la température, afin d'expulser avec une grande lenteur le sel ammoniac et l'ammoniaque combinée ; on opère dans une capsule, afin que le contact de l'air préserve l'acide vanadique de l'action réductrice de l'ammoniaque ; il y aurait réduction partielle de l'acide si on calcinait dans un vase fermé. Il est difficile d'éviter quelque perte par entraînement pendant la volatilisation du sel ammoniac ; mais, cependant, avec de grandes précautions, on peut rendre la perte négligeable comparativement à celles qui ont été subies dans la précipitation et pendant les lavages.

Lorsqu'on est parvenu à expulser la totalité de l'ammoniaque, on chauffe pendant quelques minutes jusqu'à fusion de l'acide vanadique ; il ne faut pas dépasser ce point, ni prolonger la fusion, parce que l'acide est notablement volatil quand il est chauffé dans une capsule ouverte. Sous le moufle, c'est-à-dire dans un courant assez rapide d'air atmosphérique, on évite avec plus de certitude la réduction partielle de l'acide vanadique par l'ammoniaque, mais on perd par volatilisation une proportion plus grande de l'acide ; il faut donc calciner sur des charbons.

L'aspect de l'acide vanadique contenu dans la capsule donne bien rarement une indication un peu nette sur sa pureté ; il est presque toujours impossible de reconnaître si l'acide contient des alcalis en quantité notable ; on peut seulement présumer que l'acide est parfaitement pur lorsqu'il s'est fendillé en cristallisant par refroidissement.

Quand ce caractère de pureté vient à manquer, on ne peut pas affirmer que la proportion des alcalis est appréciable à la balance ; on est dans l'incertitude la plus complète sur le degré de pureté de l'acide. On peut lever cette incertitude en modifiant un peu la calcination.

On place le vanadate d'ammoniaque et les cendres du filtre dans une grande nacelle en porcelaine, tarée ou pesée d'avance. On l'introduit dans un tube de porcelaine, dans lequel on fait arriver un courant un peu rapide d'hydrogène pur et sec. On chauffe avec grands ménagements, tant qu'il se volatilise du sel ammoniac et de l'ammoniaque.

On chauffe ensuite au rouge vif pendant une demi-heure au moins. On laisse refroidir dans l'hydrogène; on retire la nacelle du tube, et on pèse. L'augmentation de poids de la nacelle est considérée comme représentant le protoxyde de vanadium. L'aspect de la matière fait connaître assez nettement l'absence des alcalis fixes. Lorsque le vanadate soumis à l'action réductrice de l'hydrogène contient une proportion d'alcalis, ou de sels alcalins, assez grande pour influer sur la pesée, la matière est fondue ou du moins agglomérée; elle est pulvérulente dans le cas contraire. Du reste, l'opération n'a pas d'autre utilité que de mettre en évidence l'impureté trop grande du vanadate d'ammoniaque; la pesée du protoxyde de vanadium ne donne pas un résultat plus exact que le dosage à l'état d'acide vanadique.

On peut encore traiter d'une manière toute différente la dissolution alcaline qui renferme l'acide vanadique; on transforme les vanadates en sulfosels par l'hydrogène sulfuré, ou par le sulfhydrate d'ammoniaque, et on rentre ainsi dans le second des deux cas qui se présentent dans les analyses pour la détermination du vanadium.

Sulfovanadates. — Quelques chimistes ont conseillé de précipiter le vanadium contenu à l'état de sulfosels dans une liqueur plus ou moins chargée de sels alcalins et de sels ammoniacaux, en décomposant les sulfures alcalins par un acide non oxydant très-étendu d'eau.

Ce procédé ne peut réussir : ainsi que nous l'avons déjà dit, une partie notable du vanadium passe dans la liqueur; on ne peut utiliser cette réaction que pour la préparation des sulfures de vanadium. Pour obtenir une détermination à peu près exacte, il faut opérer de la manière suivante :

La dissolution, contenant, avec les sulfovanadates, un certain excès de sulfures alcalins ou de sulfhydrate d'ammoniaque, est traitée par le sulfate de cuivre; on ajoute ce réactif tant qu'il se produit un précipité noir. On obtient ainsi la précipitation complète du vanadium à l'état de sulfure, mélangé avec une proportion plus ou moins considérable de sulfure de cuivre. Les alcalis et l'ammoniaque restent dans la dissolution à l'état de sulfates neutres; la liqueur peut, sans inconvénient, contenir un peu de sulfate de cuivre.

Le précipité est lavé longtemps avec de l'eau bouillante, puis reçu sur un filtre, et séché à 100 degrés. On sépare les sulfures du filtre, on brûle le papier dans un petit creuset de porcelaine, taré ou pesé exactement. On place ensuite dans le creuset le mélange des sulfures de cuivre et de vanadium, on les recouvre d'un peu de soufre pulvérisé, puis on chauffe lentement au rouge, en prenant les précautions nécessaires pour que l'air ne puisse pas pénétrer dans le creuset [1]. On pèse le creuset de porcelaine; l'augmentation de poids représente les sulfures de cuivre et de vanadium; les deux métaux sont combinés avec le soufre dans les proportions qu'indiquent les formules Cu^2S, VS^2.

On dissout les sulfures dans l'acide azotique ou dans l'eau régale, et on traite la liqueur par l'ammoniaque et le sulfhydrate; le cuivre seul est précipité à l'état de sulfure, le vanadium passe à l'état de sulfosel soluble. On lave le sulfure de cuivre avec de l'eau chargée de sulfhydrate; on reçoit ce sulfure sur un filtre, et on le traite comme nous venons de l'indiquer pour le mélange des deux sulfures de cuivre et de vanadium. On pèse ainsi le sulfure de cuivre seul, en sorte qu'on peut conclure par différence, en comparant les deux pesées, le poids des sulfures de vanadium VS^2. Ce composé renferme 68,18 pour 100 de vanadium; 100 de sulfure correspondent à 92,00 d'acide vanadique.

Observation. — Nous devons signaler une difficulté presque insurmontable qui se présente dans la dernière partie de ces opérations: le sulfure de cuivre n'est pas rendu notablement soluble dans le sulfhydrate d'ammoniaque par la présence du sulfosel de vanadium; au point de vue théorique, ou bien s'il s'agit seulement de la préparation du sulfure de vanadium, on réussit bien la séparation du cuivre et du vanadium par le sulfhydrate; mais dans une analyse, lorsqu'il faut laver très-longtemps un volume considérable de sulfure de cuivre avec de l'eau chargée de sulfhydrate, on parvient très-rarement à empêcher qu'un peu de sulfure de cuivre passe à travers le filtre. Il en résulte une erreur assez notable sur le poids du sulfure de vanadium, qui est évalué par différence; la dissolution du sulfosel est tellement colorée, qu'on ne distingue pas un peu de sulfure de cuivre en suspen-

[1] On place le creuset de porcelaine dans un grand creuset de terre, et on remplit de petits fragments de charbon l'intervalle compris entre les deux couvercles. On ne retire le creuset de porcelaine qu'après le refroidissement.

sion ; on n'est pas averti par l'aspect de la liqueur de l'erreur qu'on est exposé à commettre.

En outre, le sulfure de cuivre retient en combinaison une proportion très-appréciable de sulfure de vanadium : on serait donc forcé, dans les analyses exactes, de redissoudre le sulfure de cuivre, pour le précipiter de nouveau par le sulfhydrate.

On peut arriver avec plus de certitude à la détermination du vanadium en opérant de la manière suivante. Après avoir pesé les deux sulfures Cu^2S, VS^2, chauffés un peu au-dessus du rouge sombre, à l'abri du contact de l'air, on les dissout dans l'eau régale très-chlorhydrique, en ayant soin d'ajouter l'acide azotique peu à peu, de manière à n'employer de cet acide que la quantité strictement suffisante pour produire la dissolution des deux métaux. Dans cette liqueur très-étendue, on précipite le cuivre par le sulfocyanhydrate d'ammoniaque, avec les précautions que nous indiquerons plus tard. Le vanadium reste en dissolution ; le sulfocyanure de cuivre, séparé par filtration, lavé avec de l'eau acidulée par l'acide chlorhydrique, et tenant en dissolution un peu d'acide sulfureux, est séché, mélangé avec de la fleur de soufre et chauffé au rouge sombre dans un creuset de porcelaine pesé d'avance. La transformation du sulfocyanure de cuivre en sulfure Cu^2S réussit très-facilement ; on peut avoir très-exactement le poids du sulfure de cuivre, et par suite déduire avec une exactitude ordinairement suffisante le poids du sulfure de vanadium.

Du reste, même avec la modification que nous venons d'indiquer, la méthode d'évaluation laisse un peu à désirer ; on pèse le sulfure de vanadium mélangé avec une proportion considérable de sulfure de cuivre ; l'aspect du précipité qui est obtenu ne permet pas de reconnaître si, dans la dissolution proposée, le vanadium est ou non accompagné de métaux étrangers, par exemple de molybdène et de tungstène, dont les sulfures ont les mêmes propriétés que le sulfure de vanadium. C'est là, cependant, à peu près la seule cause d'incertitude, car les pesées elles-mêmes peuvent être faites assez rigoureusement.

Cas particulier. — Nous examinerons encore un cas très-simple, bien qu'il se présente rarement dans les analyses des minéraux qui renferment du vanadium. En comparant les opérations avec celles que nous venons d'exposer, on pourra se

rendre compte des difficultés que la présence des alcalis fixes introduit dans la détermination du vanadium.

Supposons qu'il s'agisse de doser le vanadium dans une dissolution qui renferme seulement du sulfhydrate d'ammoniaque. La liqueur est chauffée dans une grande fiole, à la température de 100 degrés environ, jusqu'à ce que le sulfhydrate d'ammoniaque soit entièrement décomposé, c'est-à-dire jusqu'à ce qu'il ne se dégage plus d'hydrogène sulfuré. Le sulfure de vanadium est alors entièrement précipité; on le recueille sur un filtre pesé d'avance, on lave pendant quelque temps avec de l'eau froide; on sèche à 100 degrés, et on pèse de nouveau. Soit P l'augmentation de poids du filtre. On sépare le plus possible le précipité du papier ; on prend le poids P′ de la partie qu'on parvient à séparer.

On mélange intimement cette matière avec un peu de soufre pulvérisé ; on chauffe le tout au rouge sombre, et à l'abri du contact de l'air, dans un creuset de porcelaine pesé d'avance. On pèse le creuset après refroidissement; son augmentation de poids a donne la quantité de sulfure de vanadium (VS^2) que renferme le poids P′ de matière, sur lequel on a opéré : $a\frac{P}{P'}$ représente le poids du même sulfure (VS^2), qu'on aurait obtenu si on était parvenu à détacher toute la matière du filtre. On peut donc calculer assez rapidement, et avec une exactitude suffisante, la proportion de vanadium que contient la dissolution proposée.

§ 3. — Minéraux et produits d'art.

Le vanadium n'a encore été rencontré que dans un très-petit nombre de localités; on l'a d'abord trouvé en Suède, dans les minerais de fer de *Taberg;* il a été signalé depuis dans quelques autres minerais de fer. Il entre dans ces minerais en quantité tellement faible, qu'il est impossible de reconnaître son degré d'oxydation.

La présence du vanadium a été constatée dans des roches diverses, notamment dans certains calcaires des environs de Paris.

Les seuls minéraux qui en renferment une proportion notable sont les vanadates de plomb ; quelques cristaux assez nets parais-

sent contenir seulement l'acide vanadique et l'oxyde de plomb, mais ils sont extrêmement rares; le vanadate, un peu abondant dans quelques mines de l'Amérique du Sud, est terreux et très-impur; il est irrégulièrement mélangé avec d'autres espèces minérales du plomb, notamment avec le chlorophosphate, et accompagné de gangues terreuses diverses.

Les seuls produits d'art contenant du vanadium sont les fontes, les fers et les scories d'affinage, qui proviennent du traitement des minerais de fer vanadifères.

Nous ne pouvons pas entrer ici dans tous les détails des analyses de ces minéraux et produits d'art; nous nous bornerons à l'exposé des opérations qui peuvent conduire à l'évaluation approchée du vanadium dans un minerai de fer et dans le chlorophosphate de plomb.

Minerai de fer. — La question qu'il s'agit de résoudre est la suivante : étant donné un minerai de fer, à gangue de quartz, d'argile ou de calcaire, reconnaître s'il renferme une proportion appréciable de vanadium, et, dans ce cas, évaluer approximativement cette proportion.

On doit opérer sur un poids très-fort de minerai, sur 100 grammes au moins : on le mélange aussi intimement que possible avec 60 grammes de carbonate de soude et avec 5 grammes de nitre; on chauffe au rouge, pendant une heure environ, dans un grand creuset de terre. Après refroidissement, on casse le creuset; on sépare toutes les parties du creuset auxquelles n'adhère pas la matière, on pulvérise le reste, et on le traite par l'eau bouillante.

En prolongeant le lavage on parvient à dissoudre à peu près la totalité du vanadium, à l'état de vanadate alcalin; la dissolution très-étendue contient en outre une certaine quantité de silicate et d'aluminate, avec l'excès de carbonate alcalin, et une petite proportion d'alcali caustique provenant de la décomposition du nitre.

La matière indissoute renferme l'oxyde de fer, le carbonate de chaux, ainsi qu'une partie de l'alumine et de la silice du minerai; cette matière étant très-spongieuse et d'un volume considérable, il est impossible de lui enlever la totalité des sels alcalins dont elle est imprégnée; c'est là une première cause de perte de l'acide vanadique, elle a une importance d'autant plus grande

qu'on est obligé d'opérer sur un poids de minerai plus considérable.

La dissolution est saturée d'hydrogène sulfuré : à ce moment, on reconnaît sûrement la présence du vanadium à la coloration rouge plus ou moins foncée que prend la liqueur. Lorsque la coloration est faible, on peut affirmer que le minerai renferme des traces, et seulement des traces, de vanadium ; il n'y a pas lieu de chercher à évaluer sa proportion. Nous devons dire, cependant, qu'on peut commettre une erreur grave en attribuant la coloration au vanadium : le molybdène produirait un effet analogue. Ainsi que nous le dirons dans le chapitre suivant, il est presque impossible de faire la séparation des deux métaux lorsqu'on opère sur des quantités appréciables à la balance. La distinction est tout à fait impossible quand il s'agit de simples traces.

Dans le cas où la dissolution saturée par l'hydrogène sulfuré offre une coloration rouge un peu intense, il faut chercher à précipiter le sulfure de vanadium. On laisse la liqueur en repos pendant plusieurs jours, afin de laisser déposer la silice et l'alumine, que l'hydrogène sulfuré sépare lentement de leurs combinaisons avec les alcalis. On décompose ensuite par l'acide chlorhydrique une partie des sulfures alcalins, en en laissant cependant dans la liqueur une proportion suffisante pour maintenir certainement tout le vanadium à l'état de sulfosels. Il se dépose du soufre qui est encore accompagné d'un peu de silice : on laisse la liqueur s'éclaircir par le repos, et on filtre.

On ajoute du sulfate de cuivre en léger excès. Le précipité de sulfures de cuivre et de vanadium est lavé par décantations : le lavage est très-long en raison de la quantité considérable de sels alcalins contenus dans la liqueur ; les deux sulfures étant bien lavés, on achève la détermination du vanadium en suivant la marche qui a été précédemment indiquée.

Le poids du sulfure de vanadium, ainsi déterminé par différence en présence d'une quantité assez grande de sulfure de cuivre, est généralement très-faible, et les plus petites erreurs commises dans les pesées ont une grande influence sur l'exactitude du résultat. Cependant, en traitant de la même manière plusieurs minerais de fer, on peut espérer d'atteindre une certaine comparabilité des nombres obtenus, et de reconnaître quels sont les minerais qui renferment le plus de vanadium.

Chlorophosphate de plomb. — Nous prendrons en second lieu la recherche du vanadium dans le chlorophosphate de plomb, du Chili : le minerai est terreux, d'un jaune assez clair ; il contient principalement du chlorophosphate, un peu de vanadate de plomb et d'oxyde de fer ; la gangue siliceuse est trop intimement mélangée pour qu'on puisse la séparer par des moyens mécaniques.

Le minerai, bien porphyrisé, est fondu au creuset de porcelaine avec 4 parties de carbonate de soude ; on laisse refroidir et on traite par l'eau bouillante. La dissolution contient à peu près tout le vanadium à l'état de vanadate alcalin, mais elle renferme en outre du silicate, de l'aluminate et du phosphate alcalins, avec l'excès de carbonate de soude.

On fait arriver de l'hydrogène sulfuré en grand excès dans la dissolution très-étendue, et on ajoute un peu de sulfhydrate d'ammoniaque. On laisse en repos pendant plusieurs jours ; il se forme un précipité, qui est composé principalement de silice, et qui contient en outre un peu d'alumine et d'acide phosphorique ; on le sépare par la filtration.

Le vanadium reste en entier dans la liqueur à l'état de sulfovanadate : on le précipite par le sulfate de cuivre, en cherchant à n'employer que la quantité strictement suffisante du réactif. Le précipité de sulfures de cuivre et de vanadium est assez impur, il contient un peu de silice, du phosphate d'alumine et peut-être même une petite quantité de phosphate de cuivre. On le lave longtemps, par décantations, avec de l'eau chargée d'un peu d'hydrogène sulfuré. La matière ainsi lavée ne contient plus alors que les sulfures de cuivre et de vanadium, de la silice et du phosphate d'alumine. On la dissout dans l'acide azotique, et on traite la liqueur par l'ammoniaque et par le sulfhydrate : le précipité est de nouveau dissous dans l'acide, et on verse encore dans la liqueur de l'ammoniaque et du sulfhydrate. On parvient ainsi à n'avoir en dissolution que le sulfure de vanadium. On doit enfin traiter cette dissolution par le sulfate de cuivre, et procéder à l'évaluation du vanadium par la série d'opérations précédemment indiquée.

CHAPITRE III.

MOLYBDÈNE. $Mo = 598,50$.

Le molybdène est un peu mieux connu, comme métal, que le vanadium. On le trouve dans la nature à l'état de sulfure, accompagné seulement de gangues terreuses, dont il est facile de le débarrasser par des moyens mécaniques : le sulfure sert à préparer de l'acide molybdique, et celui-ci, étant réductible par l'hydrogène et par le charbon, on peut obtenir aisément le métal assez pur, et en quantité assez grande, pour qu'on puisse étudier utilement ses propriétés. Au contraire, les propriétés des combinaisons du molybdène ne permettent pas d'espérer beaucoup d'exactitude dans l'examen analytique des minéraux, et des produits divers qui contiennent ce métal.

Le molybdène est préparé sous forme d'une poudre presque noire par la réduction d'un oxyde ou de l'acide molybdique par l'hydrogène pur et sec, au rouge très-vif. On l'a obtenu en masses spongieuses, fortement agglomérées plutôt que réellement fondues, par calcination dans un creuset brasqué, à la température des essais de fer : il est alors blanc comme l'argent, mais il ne prend un bel éclat métallique que par le frottement.

Sous ces deux états les propriétés chimiques ne présentent pas de grandes différences; elles peuvent toutes être expliquées par la cohésion. Le molybdène ne s'altère pas à l'air à la température ordinaire; à l'aide de la chaleur il absorbe l'oxygène, et passe à l'état d'oxyde ou d'acide molybdique, suivant les conditions dans lesquelles on opère le grillage.

On connaît trois combinaisons avec l'oxygène, deux oxydes et un acide; on désigne quelquefois sous le nom d'oxydes intermédiaires des composés de l'acide molybdique avec les oxydes : ce sont de véritables sels, dont la composition est assez bien connue.

Le molybdène se combine directement, et à l'aide de la cha-

leur, avec le soufre, avec le phosphore, avec l'arsenic ; il a surtout une très-grande affinité pour le chlore.

Avec le soufre, il forme trois composés, qui sont représentés par les formules MoS^2, MoS^3, MoS^4. Le premier est celui qu'on trouve dans la nature ; c'est le véritable minerai de molybdène : il est indécomposable par la chaleur, insoluble dans les acides non oxydants, et dans les dissolutions alcalines ; il se dissout lentement dans le sulfhydrate sulfuré d'ammoniaque, et dans les persulfures alcalins. Les acides oxydants et l'acide sulfurique concentré l'attaquent assez aisément ; il est également attaquable par voie sèche par les alcalis, et surtout par les sulfures alcalins.

Les deux autres sulfures sont décomposés par la chaleur, et ramenés à l'état de sulfure MS^2, pourvu qu'on opère la calcination tout à fait à l'abri du contact de l'air. Ils se comportent comme acides avec les sulfures alcalins, et se dissolvent aisément dans les dissolutions alcalines. Les sulfosels sont colorés en rouge ou en brun ; le pouvoir colorant des sulfomolybdates alcalins est aussi grand que celui des sulfovanadates, et la teinte des dissolutions est à peu près la même.

Le molybdène forme avec le chlore trois composés, auxquels on attribue les formules $MoCl$, $MoCl^2$, $MoCl^3$.

Le premier s'obtient seulement par voie humide, en traitant le protoxyde de molybdène par l'acide chlorhydrique ; la dissolution est brune, à peine translucide.

Le second est produit par l'action du chlore sec sur le métal chauffé jusqu'au rouge ; il est en cristaux presque noirs ; il entre aisément en fusion, et donne, à une température élevée, des vapeurs d'un rouge très-foncé ; il est soluble dans l'eau, et la dissolution peut être évaporée à siccité sans que le chlorure soit altéré.

Le perchlorure est produit par l'action du chlore sec sur le bioxyde ; il est en cristaux blancs, et se volatilise sans entrer en fusion ; il est soluble sans altération dans l'eau et dans l'alcool ; la dissolution dans l'eau dégage du chlore lorsqu'on la chauffe à l'ébullition.

Les combinaisons du molybdène avec le phosphore, avec l'arsenic et avec les métaux, ont été fort peu étudiées jusqu'à présent.

§ 1. — Combinaisons du molybdène avec l'oxygène.

Les deux composés les mieux définis du molybdène et de l'oxygène sont le protoxyde MoO, et l'acide molybdique MoO^3; on considère encore comme un oxyde particulier le composé dont la formule est MoO^2, et nous l'admettrons comme tel pour nous conformer aux opinions généralement admises; cependant nous devons faire observer que, d'après ses propriétés, il se rapproche bien plus des sels que des oxydes, et qu'il résulte très-probablement de la combinaison de l'acide molybdique avec le protoxyde. Les deux oxydes se combinent avec les acides, et forment des sels, dont nous aurons à examiner les caractères principaux. L'acide molybdique peut se dissoudre dans plusieurs acides, mais on ne peut pas admettre qu'il se comporte comme base dans ces dissolutions; les seules combinaisons salines formées par l'acide molybdique sont les molybdates.

PROTOXYDE DE MOLYBDÈNE. MoO.

Le protoxyde de molybdène a été préparé sous deux états, anhydre et hydraté. L'oxyde anhydre est pulvérulent, d'un brun presque noir, très-avide d'oxygène; il est insoluble dans les acides non oxydants et dans les liqueurs alcalines. Il est attaqué et dissous très-rapidement par l'acide azotique et par l'eau régale; mais les dissolutions obtenues contiennent le molybdène à un degré d'oxydation supérieur au protoxyde.

L'hydrate est d'un brun très-foncé; il est gélatineux, très-altérable à l'air à la température ordinaire, en sorte qu'il est difficile de le préparer à l'état de pureté; on ne peut le dessécher que très-imparfaitement dans le vide, et on n'a pas encore déterminé avec exactitude la proportion d'eau qu'il renferme. Il se dissout aisément dans les acides non oxydants; les liqueurs sont brunes, elles absorbent assez rapidement l'oxygène de l'air.

L'hydrate est insoluble dans les dissolutions alcalines, peu soluble dans les carbonates alcalins; mais il se dissout en assez grande quantité dans le carbonate d'ammoniaque. L'hydrate perd entièrement l'eau lorsqu'on le chauffe un peu au-dessus du rouge sombre; il passe en partie à un degré supérieur d'oxydation quand

la calcination est faite au contact de l'air. On ne peut obtenir le protoxyde pur, par calcination de l'hydrate, qu'en opérant dans un courant très-lent d'hydrogène.

Le protoxyde de molybdène contient :

Molybdène.....	85,69
Oxygène.....	14,31
	100,00

SELS DE PROTOXYDE DE MOLYBDÈNE.

Le protoxyde de molybdène est une base très-faible ; il n'est pas encore démontré qu'il puisse se combiner avec l'acide carbonique, bien que l'hydrate encore humide se dissolve en partie dans les carbonates alcalins, et qu'il soit très-soluble dans le carbonate d'ammoniaque.

On obtient ordinairement les dissolutions qui renferment le protoxyde en traitant l'hydrate par les acides, employés en excès plus ou moins grand. En évaporant lentement ces dissolutions, autant que possible à l'abri du contact de l'air, on a des sels solides, qui sont, pour la plupart, solubles dans l'eau. Les sels solides sont presque noirs ; les dissolutions qui ne contiennent pas un excès d'acide sont brunes ; la teinte des liqueurs acides est un peu moins foncée.

Les dissolutions brunes, ne renfermant pas un excès d'acide, présentent les caractères suivants :

Les alcalis fixes produisent des précipités bruns d'hydrate de protoxyde de molybdène, insoluble dans un excès de réactif, tellement altérable à l'air, qu'il est impossible de le laver complétement. Lorsqu'on expose longtemps au contact de l'air le précipité d'hydrate, plus ou moins imprégné d'alcali, le protoxyde de molybdène passe lentement à l'état d'acide molybdique en absorbant l'oxygène ; la transformation totale est d'autant plus rapide que la proportion de l'alcali est plus grande.

L'ammoniaque se comporte comme les alcalis caustiques, et précipite complétement l'hydrate de protoxyde de molybdène brun, très-altérable à l'air ; la transformation en acide molybdique est beaucoup moins rapide en présence de l'ammoniaque qu'au contact des alcalis fixes.

Les carbonates neutres alcalins précipitent d'abord l'hydrate

de protoxyde ; mais un excès un peu grand de réactif redissout, au moins partiellement, le précipité d'abord produit. En portant la liqueur à l'ébullition, on détermine le dépôt de l'hydrate ; il en reste cependant une petite quantité en dissolution, même lorsqu'on a fait bouillir pendant plusieurs heures. La teinte brune de l'hydrate obtenu, soit avant, soit après l'ébullition, est un peu plus claire que celle du précipité donné par les alcalis caustiques. L'hydrate est, du reste, imprégné de carbonates alcalins ; il est très-rapidement altérable à l'air, et ne peut pas être lavé complétement.

L'action des bicarbonates est à très-peu près la même ; ils redissolvent plus facilement, et en plus grande quantité, le précipité d'hydrate ; il faut chauffer plus longtemps à l'ébullition, pour produire le dépôt de la majeure partie de l'hydrate dissous.

Le carbonate d'ammoniaque produit un précipité brun d'hydrate de protoxyde de molybdène, entièrement soluble dans un excès de réactif, et se séparant entièrement de la dissolution quand on la soumet à une ébullition prolongée ; toutefois, le dépôt est complet seulement lorsque la totalité du carbonate d'ammoniaque a été volatilisée.

Le phosphate de soude produit un précipité d'un brun très-foncé, qui doit être du phosphate de protoxyde de molybdène ; il est très-gélatineux, un peu altérable à l'air. Lorsqu'on cherche à lui enlever, par des lavages prolongés, la totalité des sels alcalins dont il est imprégné, la matière brune qui reste insoluble contient une proportion appréciable d'acide molybdique.

Le phosphate non altéré par le contact de l'air est facilement soluble dans les acides ; il ne paraît pas se dissoudre notablement dans les sels alcalins et dans les sels ammoniacaux.

L'acide oxalique, les oxalates de potasse, de soude et d'ammoniaque, ne troublent pas les dissolutions de protoxyde de molybdène.

L'hydrogène sulfuré, agissant en grand excès et pendant très-longtemps sur une dissolution chlorhydrique ou sulfurique très-étendue, donne un précipité d'un brun presque noir de sulfure de molybdène ; la précipitation est difficilement complète, bien que le sulfure ne soit pas notablement soluble dans les acides étendus.

Le sulfhydrate d'ammoniaque, versé progressivement dans une

dissolution très-faiblement acide, produit d'abord un précipité d'un brun jaunâtre ; c'est un mélange de sulfure brun et de soufre très-divisé ; ce dernier corps provient de la décomposition d'une partie du sulfhydrate par l'acide libre de la dissolution. Le précipité se redissout lentement dans un excès de réactif; la liqueur contient alors tout le molybdène à l'état de sulfomolybdate : en décomposant le sulfure alcalin par un acide faible, on obtient un nouveau précipité de sulfure MoS^3, mélangé de soufre. Il n'est pas possible de préparer, par voie humide, le sulfure correspondant au protoxyde.

La plupart des matières organiques s'opposent à la précipitation complète du protoxyde de molybdène par les alcalis caustiques, par l'ammoniaque et par le phosphate de soude ; elles s'opposent également à la précipitation par les carbonates, mais elles ne paraissent pas avoir d'influence sur les actions de l'hydrogène sulfuré et du sulfhydrate.

BIOXYDE DE MOLYBDÈNE. MoO^2.

Le bioxyde de molybdène a été obtenu sous deux états, anhydre et hydraté. Anhydre, il est pulvérulent, d'un brun presque noir, insoluble dans l'eau, dans les acides non oxydants, dans les dissolutions des alcalis caustiques et des carbonates alcalins ; il ne s'altère pas à l'air à la température ordinaire : chauffé jusqu'au rouge sombre, il absorbe lentement l'oxygène et devient bleu ; traité par l'acide azotique, ou bien, par voie sèche, par le nitre, il se transforme entièrement en acide molybdique. L'hydrate est très-gélatineux et d'un brun rougeâtre ; il a tout à fait la couleur et l'aspect du peroxyde de fer hydraté ; comme lui, il se contracte beaucoup par dessiccation, et se réunit en petites masses irrégulières, assez dures et d'un brun très-foncé. L'hydrate s'altère à l'air à la température ordinaire, surtout lorsqu'il est humide, et devient bleu, en passant à l'état de molybdate d'oxyde de molybdène ; on ne peut le dessécher que dans le vide.

L'hydrate, encore humide, est notablement soluble dans l'eau ; la dissolution est colorée en jaune ; elle attire rapidement l'oxygène de l'air, et devient d'abord verte, ensuite bleue. Il est, au contraire, peu soluble dans l'alcool et dans la plupart des dissolutions salines, notamment dans le sel ammoniac. Après dessiccation dans le vide, l'hydrate est à peine soluble dans l'eau.

Il se dissout toujours dans les acides, et on admet que les dissolutions contiennent des sels de l'oxyde MoO^2; cependant, la solubilité de l'hydrate humide dans l'eau tend à le faire considérer comme un véritable sel, comme un molybdate de protoxyde. Dans cette hypothèse, les dissolutions dans les acides contiendraient des combinaisons de l'acide molybdique avec les acides, en même temps que des sels de protoxyde ; les caractères de ces dissolutions s'accordent assez bien avec cette manière d'expliquer la composition du bioxyde.

L'hydrate est insoluble dans les dissolutions de potasse, de soude et d'ammoniaque ; il se dissout, au contraire, assez rapidement dans les carbonates alcalins, et dans le carbonate d'ammoniaque.

On n'a pas encore déterminé quelle proportion d'eau renferme l'hydrate. L'oxyde anhydre contient :

Molybdène.....	74,95
Oxygène.....	25,05
	100,00

CARACTÈRES DES SELS DE BIOXYDE DE MOLYBDÈNE.

Les dissolutions qui contiennent le bioxyde de molybdène sont rouges lorsqu'elles sont un peu étendues, et brunes quand elles sont concentrées ; les sels anhydres sont bruns.

Les dissolutions présentent des caractères peu différents de ceux que nous avons signalés pour les sels de protoxyde. La potasse, la soude et l'ammoniaque produisent des précipités d'un brun rougeâtre de bioxyde hydraté, insoluble dans un excès de réactif, attirant avec assez de rapidité l'oxygène de l'air, se dissolvant lentement dans l'eau pure. Les carbonates alcalins et le carbonate d'ammoniaque, versés progressivement dans ces dissolutions, donnent d'abord des précipités d'hydrate, mais le redissolvent ensuite entièrement et avec facilité ; en portant les liqueurs à l'ébullition, on obtient le dépôt de la majeure partie de l'hydrate dissous. L'acide oxalique et les oxalates ne produisent aucun trouble. Le phosphate de soude donne un précipité brun de phosphate, entièrement soluble dans les acides étendus.

L'hydrogène sulfuré précipite difficilement le molybdène à l'état de sulfure, dans les liqueurs très-étendues et peu acides.

Le sulfhydrate donne d'abord un précipité d'un brun jaunâtre, de sulfure mélangé de soufre, et le redissout ensuite assez facilement.

Les matières organiques s'opposent, en général, à la précipitation par les alcalis, par l'ammoniaque, par les carbonates et par les phosphates alcalins.

Les différences entre les sels de protoxyde et de bioxyde de molybdène sont donc peu tranchées : la plus facile à distinguer est celle des colorations que présentent les dissolutions un peu étendues; elles sont brunes pour le protoxyde, rouges pour le bioxyde. Ce caractère ne suffit pas pour faire reconnaître la présence d'une petite quantité de protoxyde dans une dissolution de bioxyde, ou bien d'un peu de bioxyde dans un sel de protoxyde.

ACIDE MOLYBDIQUE. MoO^3.

L'acide molybdique se présente, suivant le mode de préparation, sous forme d'une masse poreuse, blanche, très-légère, ou bien en écailles cristallines, d'un blanc légèrement jaunâtre ou verdâtre. Il est fusible, au rouge sombre, en un liquide jaune qui se prend, par refroidissement lent, en une masse cristalline. L'acide molybdique commence à se vaporiser au rouge; il perd en très-peu de temps une fraction notable de son poids, lorsqu'on le chauffe dans une capsule ou dans un creuset ouvert; la perte par volatilisation est surtout très-forte quand on opère dans un courant d'air, par exemple sous le moufle d'un four de coupelle. Dans un creuset fermé, la volatilisation n'est appréciable qu'à une température beaucoup plus élevée, au rouge vif.

L'acide molybdique est très-peu soluble dans l'eau et ne paraît pas se combiner avec elle. Il est assez facilement réduit par l'hydrogène et par le charbon ; l'action de ces réductifs est déjà très-sensible au rouge sombre ; la nature des produits obtenus dépend de la température.

Ainsi, avec l'hydrogène sec, au rouge sombre, on obtient seulement le bioxyde de molybdène ; au rouge, on ramène l'acide molybdique à l'état de protoxyde ; il faut chauffer au rouge presque blanc pour obtenir le molybdène métallique.

L'acide molybdique, lorsqu'il n'a pas été fondu, se dissout lentement dans la plupart des acides ; après fusion, la dissolution ne se fait plus qu'avec une lenteur extrême. Ces combinaisons avec les acides ont été fort peu étudiées jusqu'à présent.

Nous avons déjà signalé dans notre premier volume l'insolubilité des composés formés par l'acide molybdique avec les acides phosphorique et arsénique, l'ammoniaque et l'eau. L'acide molybdique paraît former des combinaisons analogues avec d'autres acides, notamment avec l'acide silicique. Plusieurs d'entre elles rendront probablement de grands services dans les opérations analytiques, quand leurs propriétés seront mieux connues.

L'acide molybdique se dissout rapidement dans les alcalis caustiques et dans l'ammoniaque ; il décompose même les carbonates alcalins, lorsque leurs dissolutions sont un peu concentrées, à une température inférieure à 100 degrés. Par voie sèche, il se combine facilement avec les alcalis, et avec la plupart des oxydes qui se comportent comme bases un peu énergiques.

L'acide molybdique contient :

Molybdène.....	66,61
Oxygène.....	33,39
	100,00

DISSOLUTIONS DE L'ACIDE MOLYBDIQUE DANS LES ACIDES.

L'acide molybdique, en se dissolvant dans les acides, ne paraît pas se comporter comme base ; les dissolutions ne présentent pas les caractères ordinaires des sels. Elles se présentent très-rarement dans les opérations analytiques, et nous n'avons que fort peu de détails à donner à leur sujet. Les seules actions qu'il importe d'examiner sont celles de l'hydrogène sulfuré, de l'acide sulfureux, du zinc, du cuivre et des matières organiques.

Ces réactifs n'agissent presque pas sur la dissolution azotique ; leurs actions sont au contraire assez énergiques sur les liqueurs qui contiennent l'acide molybdique dissous dans l'acide sulfurique ou dans l'acide chlorhydrique. Nous prendrons pour exemple la dissolution chlorhydrique, car on emploie rarement l'acide sulfurique dans les analyses.

L'hydrogène sulfuré, amené en courant assez lent dans la liqueur un peu étendue, se comporte d'abord comme réductif de l'acide molybdique ; il se dépose du soufre, et la dissolution devient successivement bleue et verte. Après avoir chauffé doucement pour rassembler le soufre, et filtré, on obtient par l'ammoniaque et le sel ammoniac des précipités bleus ou verts ; leur

couleur se rapporte à celle qu'avait la dissolution au moment où l'arrivée de l'hydrogène sulfuré a été arrêtée.

Plusieurs chimistes sont parvenus à obtenir ainsi des composés assez nettement définis pour être représentés par des formules; ils sont considérés comme des molybdates de bioxyde de molybdène; le composé bleu est un bimolybdate, le sel vert est un molybdate neutre; les formules adoptées sont : $4MoO^3 + MoO^2$, $2MoO^3 + MoO^2$.

Quelle que soit, du reste, leur véritable composition, ils sont solubles dans l'eau et dans l'acide chlorhydrique, et très-peu solubles dans une dissolution concentrée de sel ammoniac.

Desséchés à 100 degrés, ils deviennent bruns, et perdent en même temps leur solubilité dans l'eau; mais ils se dissolvent encore dans les acides. Les alcalis caustiques les décomposent en enlevant l'acide molybdique à l'oxyde de molybdène.

Lorsqu'on fait agir, pendant plusieurs jours, l'hydrogène sulfuré sur la dissolution chlorhydrique de l'acide molybdique, le réactif finit par agir comme sulfurant, et on obtient un précipité de sulfure de molybdène; mais il est à peu près impossible d'arriver à la transformation complète de l'acide molybdique en sulfure.

L'acide sulfureux se comporte également comme réductif; par son action, la dissolution chlorhydrique se colore presque immédiatement en bleu, et ensuite en vert. Peut-être est-il possible de ramener la totalité de l'acide molybdique à l'état de bioxyde, en faisant agir l'acide sulfureux en grand excès, et pendant plusieurs jours.

La plupart des métaux, notamment le zinc et le cuivre, exercent sur l'acide molybdique une action réductive plus énergique encore que celle des deux réactifs gazeux. Le cuivre amène assez facilement l'acide molybdique à l'état de bioxyde; avec le zinc on obtient une réduction plus complète, l'action de ce métal est utilisée pour la préparation du protoxyde de molybdène. L'amalgame de potassium agit aussi énergiquement que le zinc métallique.

Les matières organiques agissent en général comme réductifs sur l'acide molybdique dissous dans l'acide chlorhydrique; la dissolution se colore en bleu ou en vert, avec plus ou moins de rapidité, suivant la nature de la matière organique.

MOLYBDATES.

L'acide molybdique se comporte comme acide énergique avec toutes les bases un peu fortes, et produit des sels assez bien définis. On connaît deux séries de molybdates : les sels neutres, qui se rapportent à la formule MoO^3+RO, et les sels acides, dont on représente la composition par la formule $2MoO^3+RO$. Nous examinerons plus spécialement les sels neutres.

Les molybdates alcalins et le molybdate d'ammoniaque sont solubles en forte proportion dans l'eau ; plusieurs molybdates d'oxydes métalliques, notamment ceux qui sont formés par l'oxyde de molybdène, se dissolvent avec assez de facilité ; les molybdates de chaux, de baryte, d'oxyde de zinc, d'oxyde de plomb, d'oxyde d'argent, d'oxydule de mercure, sont très-peu solubles, à tel point qu'on peut les préparer par double décomposition. Aucun de ces molybdates n'est rigoureusement insoluble ; on ne doit presque jamais, dans les analyses, précipiter l'acide molybdique à l'état de molybdate. La plupart d'entre eux sont d'ailleurs très-facilement dissous par les acides étendus.

Les molybdates alcalins et le molybdate d'ammoniaque, mis en présence des acides phosphorique, arsénique, silicique, dans une liqueur acidifiée par l'acide azotique, laissent déposer au bout d'un certain temps des composés jaunes, qui renferment de l'eau, de l'acide molybdique, les alcalis fixes ou l'ammoniaque, et l'un des acides que nous venons d'indiquer. La précipitation des acides phosphorique, arsénique, silicique, peut être obtenue bien complète lorsque le molybdate et l'acide azotique se trouvent en excès convenable. La réaction peut être utilisée pour la détermination, ou du moins pour la séparation de ces acides, mais elle ne peut pas servir à la précipitation de l'acide molybdique. Nous avons insisté d'ailleurs, dans notre premier volume, sur les difficultés que présente cette réaction quand il s'agit du dosage de l'acide phosphorique. Jusqu'à présent, ces difficultés n'ont pas encore été surmontées, et le molybdate d'ammoniaque est employé seulement pour les recherches qualitatives.

L'acide molybdique est séparé de ses combinaisons avec les bases par les acides forts, par exemple par les acides azotique, chlorhydrique et sulfurique. Ces acides, versés très-progressivement dans une dissolution de molybdate alcalin, produisent

des précipités blancs, qui se dissolvent rapidement dans un excès d'acides. Les précipités ainsi produits sont formés principalement d'acide molybdique, mais ils contiennent en outre une proportion appréciable de l'acide précipitant, et de l'alcali qui se trouve dans la liqueur. Cette réaction ne peut pas servir à la préparation de l'acide molybdique pur.

Lorsqu'on fait arriver de l'hydrogène sulfuré en grand excès dans une dissolution de molybdate alcalin, on voit la liqueur devenir d'un rouge plus ou moins foncé, suivant la proportion de molybdène ; le molybdate est rapidement transformé en sulfosel. En décomposant ensuite le sulfure alcalin par un acide non oxydant, très-étendu d'eau, on précipite la totalité du molybdène à l'état de sulfure.

Les molybdates des oxydes métalliques, dont les métaux forment des sulfures insolubles dans le sulfhydrate d'ammoniaque, sont décomposés par ce réactif ; la décomposition est très-lente lorsque le molybdate mis en expérience a été desséché ; elle est très-rapide lorsque le sel est récemment précipité et encore humide ; les deux métaux passent à l'état de sulfures, et le sulfure de molybdène se dissout en formant du sulfomolybdate d'ammoniaque.

Cette décomposition n'a pas lieu, du moins avec facilité, pour les molybdates des terres alcalines et des terres, en général pour les molybdates de toutes les bases, dont les métaux ne sont pas sulfurables par voie humide. On peut arriver cependant, avec ces composés, à séparer complétement le molybdène à l'état de sulfure, en employant l'artifice suivant : après avoir dissous le molybdate dans l'acide chlorhydrique très-étendu, on fait arriver dans la liqueur acide un courant très-rapide d'hydrogène sulfuré, et on sature très-lentement l'acide chlorhydrique par l'ammoniaque. Lorsqu'on a produit ainsi une certaine quantité de sulfhydrate d'ammoniaque, en présence de l'hydrogène sulfuré en grand excès, on laisse en repos pendant plusieurs heures : le molybdène est dissous en totalité à l'état de sulfosel ; on sépare le précipité (lorsqu'il s'agit d'un molybdate terreux) ; on le lave à plusieurs reprises avec de l'eau chargée de sulfhydrate ; on décompose ensuite le sulfure alcalin par l'acide chlorhydrique, qui précipite seulement et totalement le sulfure de molybdène.

Il est d'ailleurs facile de s'assurer que le précipité d'alumine

(ou d'une autre terre) produit par l'ammoniaque ne retient pas d'acide molybdique ; il suffit de le redissoudre dans l'acide chlorhydrique et de traiter la liqueur de la même manière, par l'hydrogène sulfuré et par l'ammoniaque.

Si la liqueur ne se colore pas en rouge, on est bien certain qu'elle ne contient pas de molybdène ; dans le cas contraire, ce second traitement par l'hydrogène sulfuré et par l'ammoniaque sert de complément à la première opération, et achève de séparer le molybdène de l'alumine et des autres terres.

Chalumeau. — On reconnaît très-facilement l'acide molybdique isolé, ou bien combiné avec des bases qui ne donnent aucune coloration intense aux réactifs employés ordinairement dans les essais au chalumeau ; on a, au contraire, beaucoup de peine à distinguer une faible proportion d'acide molybdique dans les minéraux, et dans les produits qui renferment des oxydes métalliques très-colorants, tels que ceux de fer, de cuivre, de cobalt, etc.

L'acide molybdique, chauffé seul sur le charbon, à la flamme extérieure, se volatilise presque entièrement en devenant brun au contact du charbon, et laissant comme résidu fixe un petit grain d'oxyde, d'un brun plus ou moins rougeâtre. Les vapeurs se déposent sur le charbon, à une faible distance de la flamme, et forment une auréole cristalline, jaune tant qu'elle est encore chaude, blanche après refroidissement. Le sulfure de molybdène naturel présente les mêmes caractères, mais il produit en outre de l'acide sulfureux, qu'il est facile de reconnaître à son odeur.

Au feu de réduction, et sur le charbon, l'acide molybdique devient d'abord brun, et ensuite blanc ; il se transforme en une masse poreuse de molybdène métallique, qui prend un certain éclat lorsqu'on la presse avec le pilon d'agate sur le fond d'un mortier.

Avec la soude, à la flamme oxydante, l'acide molybdique fond très-rapidement en un verre presque incolore après refroidissement ; au feu de réduction, le verre devient brun et opaque ; on peut encore obtenir une poudre grise de molybdène métallique en prolongeant pendant quelques minutes l'action réductrice de la flamme.

Lorsqu'on chauffe l'acide molybdique avec un assez grand excès de borax, on obtient, à la flamme extérieure, une perle parfai-

tement transparente, un peu blanche quand on opère sur le charbon, incolore après refroidissement quand on chauffe au bout du fil de platine. Si, dans les mêmes conditions, le borax n'est pas en excès, la perle est un peu opaque et toujours bleuâtre, alors même qu'on a chauffé au bout du fil de platine. A la flamme intérieure, on obtient une perle brune, sur le charbon comme sur le fil de platine.

Avec le sel de phosphore, l'acide molybdique se dissout aisément et forme une perle transparente. A la flamme oxydante, et sur le charbon, la perle est fortement colorée en vert foncé ; au bout du fil de platine, la perle est verdâtre tant qu'elle est chaude ; elle se décolore presque entièrement par le refroidissement. A la flamme intérieure, la réduction de l'acide molybdique n'est pas complète ; on obtient une perle brune sur le platine comme sur le charbon : la coloration est un peu verdâtre quand on opère sur le platine.

§ 2. — Dosage du molybdène.

Dans l'examen des minéraux qui renferment le molybdène on obtient toujours le métal à l'état de sulfosel, dans une liqueur renfermant un assez grand excès de sulfhydrate. Quelquefois aussi, dans les recherches chimiques, on doit évaluer l'acide molybdique contenu dans les dissolutions alcalines ; on peut toujours ramener ce second cas au premier en transformant les molybdates alcalins en sulfosels, par l'action de l'hydrogène sulfuré, mais il est possible d'éviter cette transformation ; nous devons donc considérer séparément les deux cas.

Sulfomolybdates. — Nous supposons que la dissolution proposée contient le sulfure de molybdène combiné avec des sulfures alcalins, et qu'il s'agit de doser seulement le molybdène.

On ajoute de l'eau à la dissolution, si elle n'est pas déjà très-étendue, puis on verse peu à peu de l'acide chlorhydrique faible jusqu'à la décomposition totale des sulfures alcalins. On chauffe très-doucement pour expulser l'hydrogène sulfuré, mais il est inutile de chercher à faire déposer le soufre, qui rend la liqueur laiteuse. Le sulfure de molybdène, mélangé d'un peu de soufre, se rassemble assez bien au fond de la fiole ; on peut assez faci-

lement le laver par décantations, le recevoir sur un filtre, et achever alors le lavage avec de l'eau bouillante.

Ce sulfure est un peu poreux ; il entraîne par adhérence une proportion assez forte des sels alcalins contenus dans la liqueur chlorhydrique ; on ne peut l'en débarrasser entièrement que par des lavages très-prolongés. On peut abréger l'opération en suivant la marche que nous avons indiquée pour le sulfure d'arsenic ; après deux ou trois décantations on dissout le sulfure de molybdène dans le sulfhydrate d'ammoniaque, et on le précipite de nouveau par l'acide chlorhydrique. Le nouveau précipité ne retient plus qu'une proportion très-faible des chlorures alcalins, il est principalement imprégné de sel ammoniac : on le lave deux ou trois fois par décantations, et on le reçoit sur un filtre.

Admettons qu'on ait suivi cette marche : on a sur le filtre le sulfure de molybdène, mélangé de soufre, retenant encore un peu de sel ammoniac. On sèche à 100 degrés ; on sépare le mieux possible le précipité du papier ; on brûle ce dernier dans une petite capsule de porcelaine, en ne dépassant pas le rouge sombre. Les cendres et le sulfure sont placés dans un creuset de porcelaine, taré ou pesé d'avance ; la surface est recouverte d'un peu de soufre pulvérisé ; le creuset de porcelaine est mis dans un creuset de terre ; l'intervalle compris entre les deux couvercles est garni de fragments de charbon.

On chauffe très-lentement jusqu'au rouge vif, et on laisse le creuset exposé pendant au moins dix minutes à ce degré de chaleur. Après refroidissement complet, on retire le creuset de porcelaine et on le pèse ; l'augmentation de poids est considérée comme due au sulfure de molybdène, MoS^2. Ce sulfure contient 59,94 pour 100 de molybdène : 100 de sulfure répondent à 89,90 d'acide molybdique.

Observations. — On peut faire plusieurs objections au procédé de dosage que nous venons d'exposer ; nous signalerons seulement les deux plus importantes :

On calcine dans le creuset de porcelaine le sulfure de molybdène, mélangé de soufre et imprégné de sel ammoniac ; on doit toujours craindre la formation d'un peu de chlorure de molybdène, et par conséquent une perte notable. Il peut également y avoir entraînement partiel de sulfure métallique par les vapeurs de soufre et de sel ammoniac, dans le cas où le feu n'est pas conduit

avec une modération très-grande dans le commencement de la calcination.

Le seul moyen d'éviter les pertes est de chauffer d'abord assez doucement pour que le soufre et le sel ammoniac se volatilisent avec une très-grande lenteur, à une température trop basse pour que le sel ammoniac puisse agir chimiquement sur le sulfure de molybdène. On ne doit chauffer un peu fortement qu'après la volatilisation totale du sel ammoniac ; il ne reste plus alors qu'à chasser par la chaleur l'excès de soufre du persulfure, et à le ramener à l'état de bisulfure.

Les précautions à prendre pendant la calcination sont sans doute très-minutieuses, mais la difficulté est du genre de celles qui se présentent fréquemment dans les analyses, et que les chimistes sont accoutumés à surmonter.

La seconde objection est relative à la transformation complète du persulfure en un composé défini, ayant rigoureusement la composition que représente la formule MoS^2. Cette transformation ne se fait bien qu'à une température très-élevée, et elle réussit bien mieux dans un courant d'hydrogène que dans un creuset fermé. En maintenant pendant près d'un quart d'heure le creuset de terre au rouge très-vif on obtient un sulfure qui, s'il n'a pas réellement la composition MoS^2, renferme un excès de soufre tellement faible, qu'on peut négliger son influence sur la détermination du molybdène ou de l'acide molybdique.

On peut du reste éviter cette cause d'erreur en faisant la calcination dans un courant d'hydrogène. Le sulfure et les cendres du filtre sont placés dans une grande nacelle de porcelaine, tarée ou pesée ; la nacelle est introduite dans un tube de porcelaine dans lequel on fait arriver un courant un peu rapide d'hydrogène. Lorsque l'air a été complétement expulsé de l'appareil, on chauffe avec une lenteur extrême tant qu'on voit se dégager des vapeurs de sel ammoniac ; quand ces vapeurs ont entièrement cessé, on porte le tube au rouge vif, et on le maintient pendant environ dix minutes à ce degré de chaleur. On laisse alors refroidir dans l'hydrogène, et on porte la nacelle sur la balance : la matière qu'elle contient est bien certainement le sulfure MoS^2.

L'opération est un peu plus longue que la calcination dans un creuset, mais elle donne un dosage plus certain sous tous les rapports ; non-seulement la composition du sulfure se rapporte

plus rigoureusement à la formule MoS^2, qui sert aux calculs du métal ou de l'acide molybdique, mais encore on évite plus facilement les pertes dans le commencement de la calcination. On a, en effet, pour se guider dans la conduite du feu, le dégagement de vapeurs à l'extrémité du tube de porcelaine; lorsqu'on opère dans un creuset, on n'a pas une indication aussi nette.

Molybdates alcalins. — Pour déterminer l'acide molybdique avec quelque exactitude, on doit d'abord transformer les molybdates en sulfosels, en faisant arriver un grand excès d'hydrogène sulfuré dans la dissolution neutre ou alcaline; on décompose les sulfures alcalins par l'acide chlorhydrique, et on pèse le sulfure MoS^2, calciné dans l'hydrogène.

Il est possible d'obtenir une approximation en suivant une marche un peu différente, et peut-être plus simple : on précipite l'acide molybdique par l'azotate d'oxydule de mercure, et on calcine le précipité dans une atmosphère d'hydrogène; on pèse l'oxyde MoO^2; 100 de bioxyde de molybdène correspondent à 112,5 d'acide molybdique.

Supposons qu'il s'agisse d'une dissolution de molybdate de potasse, contenant un excès d'alcali libre ou de carbonate alcalin. On verse d'abord de l'acide azotique étendu, en quantité suffisante pour neutraliser presque complétement l'alcali libre, ou l'alcali du carbonate; dans la liqueur très-faiblement alcaline on précipite l'acide molybdique par l'azotate d'oxydule de mercure, employé en très-grand excès.

Le précipité de molybdate d'oxydule est jaune, un peu gélatineux, il se rassemble assez rapidement : son insolubilité est à peu près nette seulement en présence d'une liqueur contenant une proportion très-forte d'azotate d'oxydule; il faut donc employer un grand excès de réactif pour la précipitation; de même aussi le lavage du précipité ne peut être fait qu'avec une dissolution presque saturée d'azotate d'oxydule. Le lavage se fait par décantations, et à froid; il est très-long, parce que le précipité est imprégné d'une quantité assez forte de sels alcalins.

Lorsqu'on pense avoir enlevé la plus grande partie de ces sels, on reçoit le précipité sur un filtre pesé d'avance, on achève le lavage, en employant toujours une dissolution concentrée d'azotate d'oxydule; on sèche à 100 degrés, et on pèse. L'augmentation

de poids du filtre comprend des matières très-diverses : le molybdate d'oxydule; les produits de l'action des alcalis ou carbonates alcalins non saturés par l'acide azotique sur le réactif employé ; enfin l'azotate d'oxydule de mercure, dont le filtre et le précipité sont imprégnés.

On détache aussi complétement que possible le précipité du papier, et on pèse la partie qu'on est parvenu à séparer. C'est sur cette partie seulement qu'il faut opérer la transformation en bioxyde de molybdène ; les trois premières pesées ont pour but de fournir les moyens de rapporter au précipité total le poids de l'oxyde de molybdène, qui sera obtenu avec la fraction détachée du filtre.

Avant d'aller plus loin nous devons signaler une cause d'erreur : on peut bien admettre que le papier et le précipité sont à peu près régulièrement imprégnés d'azotate d'oxydule, mais l'ensemble des matières qui restent attachées au papier, lorsqu'on a séparé le précipité, n'a pas du tout la même composition que celle du précipité retiré du filtre. Le but qu'on se propose par les trois pesées dont nous avons parlé n'est donc pas atteint, même approximativement.

On aurait peut-être un résultat moins inexact en brûlant le papier et en négligeant la perte d'acide molybdique qu'il est impossible d'éviter pendant la combustion. On est du reste placé entre ces deux causes d'inexactitude : admettre une similitude de composition, qui n'existe réellement pas, entre les matières adhérentes au filtre et celles qu'on a séparées ; ou bien perdre un peu de molybdène en brûlant le papier. En procédant par les pesées on doit trouver une proportion trop forte d'acide molybdique, en brûlant le papier il y a perte appréciable, on arrive à un nombre trop faible. On serait conduit par là à prendre la moyenne des résultats obtenus dans les deux cas, et par suite il conviendrait de traiter séparément, et de la même manière, les cendres du filtre, et le précipité détaché du papier.

Traitement du précipité. — Le précipité est introduit dans un creuset de platine dont le couvercle est traversé par un tube de platine d'un petit diamètre ; on fait arriver par le tube un courant d'hydrogène pur et sec. Lorsque l'air a été complétement expulsé, on chauffe le creuset avec une lampe à alcool ; il s'agit de décomposer très-lentement le sel de mercure, et de volatiliser le métal,

en évitant les pertes par entraînement. On réussit du reste assez facilement, parce que la flamme de la lampe produit peu de chaleur; avec un peu d'habitude on modère à volonté l'élévation de la température dans le creuset.

Lorsque le mercure est totalement expulsé, on chauffe au rouge sombre pendant dix ou quinze minutes, ce qui suffit généralement pour amener l'acide à l'état de bioxyde. On pèse l'oxyde après refroidissement : on admet que cet oxyde a réellement la composition que représente la formule MoO^2; on calcule l'acide molybdique d'après le poids de l'oxyde, et d'après les pesées faites avant la calcination.

Lorsqu'on a traité de la même manière les cendres du filtre, on ajoute les deux poids partiels de l'oxyde, et c'est leur somme qui sert à calculer l'acide molybdique.

Aux causes d'inexactitude que nous avons déjà signalées il faut ajouter celles qui proviennent de la calcination lente du précipité dans l'hydrogène. On arrive bien, à force de soins et d'habileté, à volatiliser le mercure sans perdre une quantité notable de molybdène ; mais la réduction de l'acide molybdique par l'hydrogène se fait progressivement; le composé MoO^2 ne répond à aucune limite bien nette de température et de durée d'action du gaz réductif. Au rouge sombre, sous un courant lent d'hydrogène, agissant pendant dix minutes environ sur un poids très-faible (à peu près 1 gramme) d'acide molybdique, on arrive à peu près au bioxyde ; mais on peut tout aussi bien dépasser un peu le but que ne pas l'atteindre complétement. Le poids de l'oxyde, considéré comme se rapportant exactement à la formule MoO^2, ne peut donner pour l'acide molybdique qu'une approximation un peu douteuse.

Il vaut donc toujours mieux peser le molybdène à l'état de sulfure, après avoir transformé les molybdates alcalins en sulfosels par l'action de l'hydrogène sulfuré.

Acide molybdique et terres alcalines. — Nous examinerons encore le dosage de l'acide molybdique dans des conditions un peu différentes, en présence des terres alcalines.

Supposons, par exemple, qu'il s'agisse d'analyser le molybdate de chaux, dans le but de déterminer la formule qui représente sa composition.

On commence par calciner le molybdate au rouge sombre, afin de peser exactement l'acide et la base ensemble; on dissout ensuite dans l'acide chlorhydrique. Dans la liqueur peu acide et très-étendue, on fait arriver un courant rapide d'hydrogène sulfuré, et on sature peu à peu par l'ammoniaque l'acide chlorhydrique et la majeure partie de l'hydrogène sulfuré. On bouche la fiole, et on la laisse en repos pendant deux ou trois jours.

L'absence de tout précipité permet de supposer que tout le molybdène a passé à l'état de sulfomolybdate d'ammoniaque. S'il se forme au contraire un précipité blanc, il peut très-bien ne contenir que du carbonate de chaux, mais il est également possible qu'il renferme du molybdate de cette base; il faut le traiter comme molybdate. On le sépare par décantation de la liqueur, on le dissout dans l'acide chlorhydrique, et on fait agir successivement l'hydrogène sulfuré et l'ammoniaque ; on réunit ensuite les deux dissolutions.

Ayant ainsi obtenu une liqueur bien claire contenant : chlorure de calcium, sel ammoniac, sulfhydrate et sulfomolybdate d'ammoniaque, on décompose le sulfhydrate par l'acide chlorhydrique faible. La chaux reste en dissolution, le molybdène est entièrement précipité à l'état de sulfure, mélangé de soufre. On traite le précipité comme nous l'avons indiqué précédemment, on pèse le sulfure MoS^2, et, d'après son poids, on calcule l'acide molybdique. Dans la liqueur acide, on précipite la chaux à l'état d'oxalate, et on la pèse à l'état caustique.

Acides molybdique et vanadique. — Les propriétés des deux métaux et celles de leurs divers composés sont tellement voisines, qu'il est à peu près impossible de reconnaître la présence d'un peu d'acide vanadique dans l'acide molybdique, ou bien d'une petite quantité de ce dernier acide dans le premier. Il est de même de toute impossibilité de séparer approximativement les deux acides dans les sels qui renferment une quantité notable de chacun d'eux.

Les seuls caractères différents sont : la couleur des acides; la formation plus facile du sulfure de molybdène par l'action de l'hydrogène sulfuré sur une liqueur chlorhydrique; l'insolubilité relative du vanadate d'ammoniaque dans une dissolution saturée de sel ammoniac.

Le premier de ces caractères peut servir à distinguer qualitativement l'acide molybdique de l'acide vanadique; en traitant un molybdate solide par l'acide azotique en quantité seulement suffisante pour déplacer l'acide molybdique, ce dernier forme un dépôt blanc ou jaunâtre; dans les mêmes conditions, l'acide vanadique apparaît avec sa couleur brune ou rouge.

L'action de l'hydrogène sulfuré sur une liqueur chlorhydrique, bien loin de pouvoir servir à la séparation des deux métaux, ne permet pas même de les distinguer aisément l'un de l'autre. En effet, dans une dissolution étendue, faiblement acide, contenant de l'acide vanadique, l'hydrogène sulfuré produit un précipité brun, dont l'aspect diffère très-peu de celui du sulfure de molybdène obtenu de la même manière.

L'insolubilité du vanadate d'ammoniaque dans le sel ammoniac établit une différence bien plus tranchée entre les deux acides; mais cette insolubilité n'est pas rigoureuse, et elle permet seulement une séparation approchée des acides molybdique et vanadique.

§ 3. — Minéraux du molybdène.

On ne connaît encore que deux espèces minérales du molybdène, le sulfure MoS^2, et le molybdate de plomb, dont la composition paraît devoir être représentée par la formule $MoO^3 + PbO$.

On a trouvé, de plus, l'acide molybdique sous forme de petites efflorescences blanches, à la surface du sulfure; il est évidemment un produit d'altération du sulfure par les agents atmosphériques, et ne doit pas être compté comme une espèce minérale distincte.

SULFURE DE MOLYBDÈNE.

Le sulfure de molybdène a été trouvé en veinules irrégulières dans le granite, ou bien en mouches isolées disséminées dans cette roche. On a cherché à diverses reprises à l'exploiter dans plusieurs localités, notamment en Corse; mais presque partout les travaux ont été promptement abandonnés, par suite de l'irrégularité des veinules. On l'a signalé également dans les minerais d'étain de la Saxe.

Ce sulfure est ordinairement lamelleux ou grenu; les cristaux

un peu nets sont très-rares; ils ont la forme de tables hexagonales, dérivant du rhomboèdre. Il est gris bleuâtre, d'une faible dureté; il tache les doigts, le papier et la porcelaine; ce caractère permet de le reconnaître immédiatement. Il est facilement attaqué par les acides oxydants, et lentement dissous par l'acide chlorhydrique concentré avec dégagement d'hydrogène sulfuré.

Analyse. — On ne doit faire l'analyse du sulfure de molybdène que pour déterminer sa composition exacte; on opère sur des échantillons choisis et parfaitement purs. Deux séries d'opérations sont nécessaires, l'une pour doser le soufre, l'autre pour évaluer le molybdène, et surtout pour démontrer que le minéral ne renferme pas d'autres métaux.

Dosage du soufre. — C'est là la partie la plus importante de l'analyse, car, lorsqu'on a dosé le soufre avec exactitude et constaté l'absence de métaux étrangers, on peut déterminer le molybdène par différence, et obtenir par ce métal une exactitude plus grande que par un dosage direct.

On met 1 gramme du minéral porphyrisé dans une dissolution concentrée de potasse pure; on chauffe pendant plusieurs heures à une température voisine de 100 degrés; on fait ensuite arriver un courant de chlore. L'oxydation du métal et du soufre se fait avec une grande rapidité; en quelques minutes tout est dissous, et on peut cesser de faire arriver le chlore. Le dosage du soufre se fait alors en suivant la marche que nous avons indiquée dans notre premier volume; cependant la présence de l'acide molybdique dans la liqueur oblige à prendre quelques précautions spéciales.

On acidifie par l'acide chlorhydrique, on chasse le chlore à une douce chaleur; on verse du chlorure de barium. Au lieu de chauffer à l'ébullition pour rassembler le précipité de sulfate de baryte, on le laisse se déposer lentement à la température ordinaire; on le lave ensuite à plusieurs reprises, par décantations, avec de l'eau acidulée par l'acide chlorhydrique, et en évitant toujours de faire chauffer. On parvient ainsi à empêcher la précipitation partielle de l'acide molybdique, qui aurait lieu certainement si la liqueur chlorhydrique était chauffée jusqu'à 100 degrés. Après cinq ou six décantations faites à froid, on peut admettre que le précipité ne renferme plus d'acide molybdique; on achève le lavage à l'eau

bouillante, on sèche, on calcine au rouge sombre, et on traite par l'eau chargée d'un peu d'acide chlorhydrique et de chlorure de barium. On pèse enfin le sulfate de baryte calciné.

Dosage du molybdène. — On traite par l'eau régale une nouvelle quantité, de 1 à 2 grammes, du minéral, sans chercher à dissoudre la totalité du soufre ; lorsque le métal est entièrement dissous, on ajoute à la liqueur acide de l'eau, de l'ammoniaque et du sulfhydrate. La dissolution complète est une preuve à peu près certaine de l'absence des métaux étrangers.

L'analyse est alors terminée, on calcule le molybdène par différence. Lorsqu'il se forme un précipité de sulfures insolubles dans le sulfhydrate, on les recueille sur un filtre, et on en fait l'analyse. On traite ensuite la liqueur filtrée par l'acide chlorhydrique, et on pèse le molybdène à l'état de sulfure MoS^2, avec les précautions précédemment indiquées.

MOLYBDATE DE PLOMB.

On a trouvé le molybdate de plomb dans un certain nombre de localités, accompagnant d'autres espèces minérales du plomb, et presque toujours mélangé avec elles d'une manière assez intime. Le molybdate en cristaux isolés est très-rare ; les cristaux les plus nets proviennent des mines de *Bleyberg*, en Carinthie.

Nous ne pouvons considérer ici que le molybdate isolé. Les cristaux sont d'un jaune un peu brunâtre ; ils ont un éclat gras qui rappelle celui de la cire ; leur forme primitive est le prisme droit à base carrée ; cette forme est extrêmement rare ; la plupart des cristaux sont en lamelles rectangulaires, ou en octaèdres.

Le molybdate de plomb est facilement attaqué par les acides ; il est complétement décomposé par les carbonates alcalins, par voie humide et par voie sèche.

Analyse. — Le minéral bien porphyrisé est mélangé intimement avec cinq parties de carbonate de soude ; le mélange est chauffé dans un creuset de platine, et sous le moufle d'un four de coupelle, jusqu'à fusion parfaite ; on maintient la fusion pendant un quart d'heure environ, en ayant soin de remuer très-fréquemment avec la spatule. On laisse refroidir, et on traite par l'eau bouillante.

L'acide molybdique passe en entier en dissolution, à l'état de

molybdate de soude ; la liqueur contient en outre l'excès de carbonate alcalin. La partie insoluble renferme la totalité du plomb à l'état de carbonate, avec une petite quantité d'oxyde de fer, qu'on a trouvé dans les cristaux les plus purs. La séparation de l'acide molybdique et des oxydes métalliques étant ainsi effectuée, l'analyse ne présente plus que les difficultés ordinaires.

Détermination de l'acide molybdique. — Dans la liqueur alcaline on fait arriver un courant rapide d'hydrogène sulfuré; on ajoute du sulfhydrate sulfuré d'ammoniaque en grand excès ; on bouche la fiole, et on laisse en repos pendant vingt-quatre heures, afin d'obtenir la transformation complète du molybdate en sulfomolybdate. On décompose ensuite les sulfures alcalins par l'acide chlorhydrique ; on pèse le molybdène à l'état de sulfure MoS^2, en prenant les précautions que nous avons déjà indiquées. Le poids du sulfure sert à calculer la proportion de l'acide molyddique.

Dosage des oxydes de plomb et de fer. — Le carbonate de plomb et le peroxyde de fer sont traités par l'acide chlorhydrique très-étendu. Dans la liqueur acide, le plomb est précipité à l'état de sulfure par l'hydrogène sulfuré. Le sulfure de plomb est ensuite transformé en sulfate, par les procédés que nous exposerons dans le chapitre consacré au plomb ; d'après le poids du sulfate de plomb, on calcule l'oxyde.

Pour déterminer l'oxyde de fer, on chauffe la liqueur acide jusqu'à l'expulsion totale de l'hydrogène sulfuré ; on sépare par filtration le soufre qui s'est rassemblé par l'action de la chaleur. La liqueur claire contient alors le fer à l'état de protoxyde ; on peroxyde le fer par le chlore ou par l'acide azotique ; on précipite enfin le peroxyde de fer par l'ammoniaque, et on le pèse après lavage, dessiccation et calcination.

CHAPITRE IV.

TUNGSTÈNE. W = 1183.

Le tungstène, à l'état métallique, est sous forme d'une poudre grise prenant un peu d'éclat par le frottement, ou bien en culots agglomérés plutôt que réellement fondus ; il ne s'altère pas à l'air à la température ordinaire : mais, au rouge, il brûle en passant à l'état d'acide tungstique.

On lui connaît deux degrés d'oxydation : l'oxyde WO^2 et l'acide tungstique WO^3. Le premier ne se comporte ni comme base, ni comme acide ; le second est un acide assez énergique. D'après cela, le tungstène devrait être rangé parmi les métalloïdes ; les analogies qu'il présente avec le molybdène nous ont porté à l'étudier à côté de ce métal. L'oxyde et l'acide sont facilement réduits par l'hydrogène et par le charbon : la réduction n'exige pas une température supérieure au rouge.

Le tungstène n'est pas attaqué par le soufre en vapeurs, même à l'aide d'une forte chaleur ; il l'est, au contraire, par les persulfures alcalins, au rouge vif. L'oxyde et l'acide sont transformés en sulfures par voie sèche, par le soufre, par l'hydrogène sulfuré, par les persulfures alcalins.

On connaît deux sulfures de tungstène : leurs compositions sont représentées par les formules WS^2, WS^3. Le premier est indécomposable par la chaleur, difficilement attaqué par les acides non oxydants ; il est insoluble dans l'eau et dans les sulfures alcalins. Le persulfure est ramené par la chaleur rouge à l'état de bisulfure ; il se comporte comme sulfure acide assez énergique avec les sulfures alcalins, et forme des sulfosels très-solubles. On ne l'a encore préparé que par voie humide ; il est soluble dans l'eau, et plus soluble à chaud qu'à froid ; il se dissout moins facilement dans les dissolutions un peu concentrées, contenant du sel ammoniac ou des chlorures alcalins. Cette solubilité dans l'eau est très-importante à noter ; elle empêche d'utiliser,

dans les analyses, la décomposition des sulfotungstates par l'acide chlorhydrique.

Le tungstène n'a que fort peu d'affinité pour l'arsenic et pour le phosphore ; les composés qu'il forme avec ces deux métalloïdes n'ont pas encore été convenablement étudiés.

On connaît deux chlorures de tungstène : l'un d'eux, WCl^2, s'obtient par l'action du chlore sec sur le métal : il est brun rougeâtre, fusible et volatil ; il paraît se combiner avec la potasse et avec l'ammoniaque, et produire des composés solubles dans l'eau : leur véritable composition n'est pas bien déterminée. Le perchlorure WCl^3, produit par l'action du chlore sec sur un mélange intime d'acide tungstique et de charbon, est blanc, légèrement jaunâtre ; il est ordinairement en écailles cristallines, dont l'aspect est analogue à celui de l'acide borique. Il se volatilise sans fondre ; ses vapeurs sont d'un jaune très-foncé : il peut se dissoudre sans altération dans les alcalis et dans l'ammoniaque.

Les deux chlorures sont décomposés immédiatement par l'eau ; les produits de la décomposition sont : l'acide chlorhydrique, l'oxyde de tungstène ou l'acide tungstique.

L'acide tungstique non calciné se dissout dans l'acide fluorhydrique ; la dissolution est incolore ; elle donne lieu, dans certaines conditions, à un composé acide, susceptible de se combiner avec les bases, analogue à l'acide hydrofluosilicique.

Les alliages du tungstène sont peu connus. On a essayé dernièrement d'introduire une faible proportion de tungstène dans l'acier : le tungstène donne au fer une dureté très-grande, mais il le rend cassant lorsque sa proportion dans l'alliage dépasse 2 à 3 pour 100.

§ 1. — Combinaisons du tungstène avec l'oxygène.

On ne connaît d'une manière certaine que les deux composés énoncés ci-dessus, l'oxyde WO^2 et l'acide tungstique WO^3. Il doit cependant exister d'autres combinaisons du métal avec l'oxygène, car en traitant l'acide tungstique par des réductifs peu énergiques, on obtient, par voie sèche et par voie humide, un oxyde bleu, soluble dans l'acide chlorhydrique, et précipité de cette dissolution par l'ammoniaque.

On est fort embarrassé pour énoncer la composition chimique de cet oxyde, intermédiaire entre l'oxyde de tungstène WO^2 et l'acide tungstique. Il se produit dans les mêmes circonstances que les composés bleus, formés par le vanadium et par le molybdène ; il leur ressemble beaucoup pour l'ensemble de ses propriétés. Ces analogies seraient des raisons suffisantes pour faire considérer l'oxyde bleu de tungstène comme une combinaison de l'acide et du bioxyde ; mais ce dernier n'ayant pas encore été obtenu combiné avec les acides, il est bien difficile d'admettre un tungstate de bioxyde de tungstène.

La discussion approfondie du véritable état chimique de l'oxyde bleu ne serait pas à sa place dans un traité de docimasie, nous devons dire cependant quelques mots à ce sujet. Les oxydes bleus de molybdène et de vanadium sont considérés comme des sels formés par les acides avec les *bioxydes* de ces deux métaux : les bioxydes eux-mêmes ne sont-ils pas des sels de protoxydes ? Cela est très-probable pour le molybdène, et douteux pour le vanadium. Pour les deux métaux, nous pensons que l'ensemble des caractères des sels s'expliquerait parfaitement en admettant que les protoxydes seuls sont réellement des bases, et que les bioxydes sont des sels neutres, vanadate ou molybdate, de protoxyde. Il en serait de même pour le tungstène ; seulement, le protoxyde de ce métal n'a pas encore été isolé, en raison probablement de la grande affinité pour l'oxygène que doit posséder le protoxyde : le bioxyde, préparé par voie humide, s'oxyde à l'air avec beaucoup de rapidité : l'affinité du protoxyde pour l'oxygène doit être bien plus grande encore.

BIOXYDE DE TUNGSTÈNE. WO^2.

Le bioxyde de tungstène, préparé par voie sèche, est en poudre brune, dépourvue d'éclat, ou bien en cristaux d'un rouge foncé, un peu brillant ; il est inaltérable à l'air à la température ordinaire, mais, au rouge sombre, il brûle comme de l'amadou, en se transformant presque entièrement en acide tungstique. Lorsqu'il est obtenu par voie humide, il est brun ; il a pour l'oxygène une affinité telle qu'il passe en grande partie à l'état d'acide tungstique, alors même qu'il est entièrement recouvert d'eau. On n'a pu étudier que les propriétés de l'oxyde préparé par voie sè-

che. Il ne se dissout pas dans les acides non oxydants; les acides oxydants le transforment en acide tungstique à l'aide d'une douce chaleur; la transformation en acide tungstique est encore plus rapide en présence des alcalis, par voie humide et surtout par voie sèche.

L'oxyde de tungstène contient :

Tungstène.....	85,54
Oxygène.....	14,46
	100,00

ACIDE TUNGSTIQUE. WO^3.

Les propriétés chimiques de l'acide tungstique présentent une grande analogie avec celles de l'acide silicique. Anhydre, il est jaune, pulvérulent, infusible, indécomposable par la chaleur; il devient vert ou même bleu lorsqu'on le calcine dans une atmosphère faiblement réductive, ou bien en présence des corps qui ont pour l'oxygène une certaine affinité. Nous avons déjà dit que l'hydrogène et le charbon lui enlèvent la totalité de l'oxygène à une température un peu élevée.

Il est insoluble dans les acides, et ne se combine pas avec eux lorsqu'il a été calciné; il se dissout, au contraire, avec facilité dans l'ammoniaque et dans les dissolutions alcalines: à l'aide de la chaleur, il chasse l'acide carbonique des carbonates alcalins. La dissolution dans l'ammoniaque et dans les liqueurs alcalines est presque immédiate pour l'acide tungstique desséché à 100 degrés; elle est plus lente, mais encore complète, quand l'acide a été calciné fortement.

Lorsqu'on traite par un acide faible une dissolution très-étendue et froide de tungstate alcalin, il ne se forme d'abord aucun précipité; l'acide tungstique, séparé au moins en grande partie de l'alcali, reste dissous, combiné avec l'excès d'acide employé. En concentrant la dissolution à une température modérée, ou bien par évaporation lente sous la cloche de la machine pneumatique, on voit se former un dépôt floconneux, blanc, plus ou moins gélatineux, qui renferme de l'eau, de l'acide tungstique, un peu d'alcali, et une proportion assez grande de l'acide qui a été mis dans la dissolution. Ce dépôt floconneux se dissout assez

bien dans l'eau et dans les acides très-étendus; il est insoluble dans les acides un peu concentrés.

Lorsqu'on chauffe longtemps à 100 degrés la dissolution d'un tungstate alcalin, dans laquelle on a versé un certain excès d'acide azotique, chlorhydrique, sulfurique, etc., il se produit, au bout d'un certain temps, un précipité d'un blanc jaunâtre, ou même tout à fait jaune, contenant de l'eau, de l'acide tungstique, de l'acide mis dans la liqueur, et toujours un peu d'alcali. La précipitation de l'acide tungstique est complète ; elle se fait avec rapidité, et la couleur du précipité est le jaune bien franc, lorsque la dissolution de tungstate est concentrée, et lorsqu'on emploie un excès d'acide. La précipitation est, au contraire, très-lente et incomplète, le précipité produit est d'un blanc jaunâtre, lorsqu'on opère sur une dissolution très-étendue, et avec un faible excès d'acide.

Lorsque l'acide tungstique impur, ainsi obtenu, est d'un beau jaune, il est insoluble dans l'eau et dans les acides étendus : l'acide tungstique d'un blanc jaunâtre est, au contraire, un peu soluble dans l'eau ; il n'est tout à fait insoluble que dans les acides concentrés. Dans tous les cas, l'acide impur se dissout rapidement dans les alcalis caustiques, même en dissolutions très-étendues : il se dissout également bien dans l'ammoniaque.

En évaporant à sec une dissolution de tungstate alcalin, à laquelle on a ajouté un petit excès d'acide azotique ou chlorhydrique, et reprenant par le même acide le résidu longtemps desséché à 100 degrés, on laisse insoluble à peu près la totalité de l'acide tungstique ; il retient une certaine proportion de l'acide employé, mais il ne contient plus d'alcali.

Dans cette série d'opérations on éprouve, pour séparer complétement l'acide tungstique de l'alcali, les mêmes difficultés que dans l'analyse des silicates alcalins. Les acides azotique et chlorhydrique déplacent bien complétement l'acide tungstique, au moins lorsqu'ils sont employés en excès suffisant; mais pendant la dessiccation à 100 degrés, nécessaire pour enlever tout à fait à l'acide tungstique sa solubilité dans l'eau, cet acide agit comme la silice, peut-être même encore avec plus de facilité, sur les sels alcalins, azotate ou chlorure : il se reforme une quantité plus ou moins grande de tungstate alcalin pendant la dessiccation. Lorsque le résidu desséché est traité par un acide étendu, le tungstate reformé est bien décomposé, mais l'acide tungstique qui est ainsi

mis de nouveau en liberté, et qui n'a pas été chauffé à 100 degrés, se dissout en grande partie. L'acide tungstique agit bien moins sur les chlorures que sur les azotates; on réussit avec l'acide chlorhydrique plus aisément qu'avec l'acide azotique la séparation de l'acide tungstique et des alcalis fixes.

Lorsqu'on traite de la même manière par les acides les tungstates de chaux, de baryte, etc... on observe des faits analogues. La séparation de l'acide tungstique peut généralement être obtenue complète par l'évaporation à sec et la reprise par les acides; pendant la dessiccation à 100 degrés, l'acide tungstique agit bien moins sur les sels formés par ces oxydes que sur les azotates et sur les chlorures alcalins.

L'acide tungstique provenant de la décomposition des tungstates par les acides contient toujours une proportion fort notable de ces acides, alors même que par l'action suffisamment prolongée de la chaleur (ébullition ou dessiccation à 100 degrés) on lui a enlevé toute solubilité dans l'eau. Il est par suite impossible de distinguer s'il existe réellement un hydrate d'acide tungstique.

L'acide tungstique contient :

Tungstène.....	79,77
Oxygène.....	20,23
	100,00

CARACTÈRES DES TUNGSTATES.

L'acide tungstique forme avec les bases plusieurs séries de sels; les tungstates neutres sont représentés par la formule WO^3+RO; on connaît plusieurs sels acides qui renferment, pour la même quantité de bases, deux et quatre fois plus d'acide tungstique que les sels neutres. Ces composés acides ne se présentant jamais dans les analyses des minéraux, nous nous occuperons seulement des tungstates neutres.

Les tungstates alcalins, ceux formés par l'ammoniaque et par la magnésie, sont solubles dans l'eau; tous les autres sont presque insolubles; mais on n'en peut citer qu'un très-petit nombre dont l'insolubilité soit à peu près nette. L'insolubilité des tungstates peut rarement être utilisée dans les opérations analytiques.

Nous signalerons, comme étant assez nettement insoluble, le

tungstate de chaux ; préparé par double décomposition, il est grenu plutôt que gélatineux ; il se rassemble rapidement, et peut être lavé avec facilité.

Le tungstate d'ammoniaque, calciné jusqu'au rouge dans une atmosphère oxydante, par exemple sous le moufle, est décomposé ; il laisse comme résidu fixe l'acide tungstique à peu près jaune, très-légèrement verdâtre. Si la calcination est faite dans un creuset, l'ammoniaque agit comme réductif faible ; le résidu est d'un vert plus ou moins foncé ; sa composition n'est plus rigoureusement celle de l'acide tungstique.

Les tungstates des bases un peu fortes sont indécomposables par la chaleur ; ils sont généralement assez fusibles ; ceux de potasse et de soude deviennent très-fluides au rouge vif ; ils peuvent absorber une proportion assez grande d'acide tungstique sans cesser d'être en fusion parfaite à cette température. On a utilisé cette propriété pour la préparation d'un composé de l'oxyde de tungstène et de la soude.

L'hydrogène est sans action sur les tungstates neutres des alcalis, des terres alcalines, et même sur les tungstates d'un certain nombre d'oxydes métalliques qui sont réductibles par ce gaz lorsqu'ils sont isolés. Le charbon lui-même ne réduit que très-difficilement et très-incomplétement l'acide tungstique combiné avec les alcalis.

La plupart des acides minéraux, et plusieurs acides organiques séparent l'acide tungstique partiellement ou en totalité ; nous avons exposé plus haut les faits principaux qui ont été observés dans ces décompositions.

Les tungstates alcalins et le tungstate d'ammoniaque, traités par l'hydrogène sulfuré, sont transformés lentement en sulfotungstates, dont les dissolutions sont jaunes. En décomposant les sulfures alcalins par un acide très-étendu, par exemple par l'acide chlorhydrique, on obtient un précipité brun de sulfure de tungstène ; mais la réaction manque de netteté, en raison de la solubilité du sulfure de tungstène.

Les dissolutions de tungstates alcalins donnent des précipités blancs lorsqu'on y verse des sels neutres de chaux, de baryte, de strontiane, d'oxyde de plomb, d'oxydule de mercure, etc. — Les précipités de tungstates insolubles, ou peu solubles, se dissolvent aisément dans l'acide azotique très-étendu d'eau : l'acide

tungstique se sépare ensuite de ces liqueurs lorsqu'on les porte à l'ébullition; il entraîne toujours une petite quantité d'acide azotique et de l'oxyde contenu dans la dissolution acide.

Les tungstates insolubles sont décomposés complétement par les carbonates alcalins, au moins par voie sèche; en reprenant la matière fondue par l'eau, on dissout la totalité de l'acide tungstique à l'état de tungstate alcalin. L'action des dissolutions concentrées des carbonates de potasse et de soude est encore assez nette sur les tungstates des terres alcalines, et sur ceux des oxydes métalliques qui peuvent former par voie humide des carbonates neutres ; elle est moins nette sur les tungstates des oxydes qui ne forment que des hydrocarbonates, ou qui se séparent sans se combiner avec l'acide carbonique.

Chalumeau. — Les caractères que présente l'acide tungstique au chalumeau sont assez remarquables; mais ils ne sont pas toujours assez tranchés pour faire reconnaître la présence d'une petite quantité de cet acide dans les minéraux un peu complexes.

L'acide tungstique, chauffé seul à la flamme extérieure et sur une feuille de platine, n'est pas sensiblement altéré; au contraire, à la flamme intérieure, il devient d'un brun presque noir; la réduction complète à l'état de métal est plus facile à obtenir sur le charbon que sur le platine. Sur le charbon, et à la flamme oxydante, il y a toujours réduction partielle; on ne parvient pas à conserver à l'acide la couleur jaune.

Avec la soude et à la flamme extérieure, l'acide tungstique fond très-rapidement; on obtient une perle incolore lorsqu'on opère sur le platine, et une perle jaunâtre ou verdâtre lorsqu'on chauffe sur le charbon. A la flamme intérieure, on obtient aisément l'oxyde de tungstène ou le métal, disséminé en poudre brune ou noire dans l'alcali en fusion.

Avec le borax, l'acide tungstique fond très-facilement en une perle incolore à la flamme extérieure ; la perle reste transparente après le refroidissement, lorsque la proportion de l'acide n'est pas trop grande; dans le cas contraire, la perle est opaque et un peu jaune lorsqu'elle est tout à fait froide. Dans tous les cas, la perle devient brune au feu de réduction, mais on n'obtient que très-difficilement la réduction complète de l'acide à l'état de tungstène métallique.

Les caractères sont un peu différents lorqu'on emploie le sel de phosphore; à la flamme oxydante et sur le platine, on obtient un verre transparent, incolore ou jaune suivant la proportion de l'acide tungstique; au feu de réduction, le verre devient d'un très-beau bleu : la présence d'un peu de peroxyde de fer le rend d'un rouge très-foncé; le verre rouge, ainsi obtenu, passe au bleu au contact du zinc métallique.

§ 2. — Dosage du tungstène.

On pèse toujours le tungstène à l'état d'acide tungstique. Il est souvent très-difficile de séparer l'acide des oxydes et des acides avec lesquels il se trouve combiné; nous indiquerons les principales difficultés qu'offrent ces séparations, en considérant les conditions diverses dans lesquelles on a le plus ordinairement à faire le dosage du tungstène.

Tungstates alcalins. — Nous devons examiner deux cas différents :

1° L'acide tungstique est dissous dans une liqueur renfermant un excès d'alcalis ou de carbonates alcalins; on ne cherche à déterminer que l'acide ;

2° La dissolution proposée renferme un tungstate, il faut doser l'acide et la base.

Premier cas.

On sature à peu près exactement par l'acide azotique les alcalis libres et les alcalis combinés avec l'acide carbonique; on chauffe doucement pour chasser l'acide carbonique.

Dans la liqueur très-étendue et très-faiblement alcaline, on verse un excès d'azotate de chaux. On fait chauffer à l'ébullition pendant plusieurs heures; on laisse ensuite en repos jusqu'à ce que le précipité produit soit parfaitement rassemblé au fond de la fiole. Le précipité contient la totalité de l'acide tungstique combiné avec la chaux; le tungstate est mélangé d'une petite quantité de carbonate de chaux. Le mélange de ces deux composés est peu gélatineux; on le lave aisément et complétement par des décantations répétées, en ayant soin surtout de porter le liquide à l'ébullition chaque fois que la fiole a été remplie de nouveau.

Lorsqu'on pense avoir enlevé complétement les sels alcalins, dont le précipité est imprégné au moment de sa formation, on filtre, on sèche à 100 degrés, on détache le précipité du papier, et on brûle ce dernier seul. Les cendres et les sels de chaux qui ont été séparés du filtre sont traités par l'acide azotique dans une petite capsule de porcelaine ; la liqueur acide est évaporée à sec, et l'opération est conduite comme s'il s'agissait de séparer la silice de la chaux : le résidu est chauffé pendant plusieurs heures à une température très-peu inférieure à 100 degrés, et traité ensuite par l'acide azotique étendu. L'acide tungstique reste seul insoluble, on le lave à l'eau bouillante ; il reste enfin à le sécher, à le calciner, et à le peser.

Il faut avoir le soin, dans la calcination, de séparer le plus possible l'acide tungstique du papier, de brûler ce dernier seul, et surtout de chauffer dans une atmosphère oxydante. La couleur jaune de l'acide tungstique calciné démontre nettement qu'il n'y a pas eu réduction partielle de l'acide pendant la calcination. On peut même admettre comme suffisamment exacte la pesée de l'acide qui est devenu légèrement verdâtre ; il n'a perdu qu'une proportion d'oxygène tout à fait négligeable.

Lorsque, par défaut de précautions suffisantes, l'acide a pris pendant la calcination une couleur verte très-prononcée, la pesée est probablement peu exacte, il faut chercher à rendre à l'acide l'oxygène qu'il a perdu. A cet effet, on l'imprègne d'acide azotique, et on chauffe lentement jusqu'au rouge dans une atmosphère oxydante ; on répète ce traitement jusqu'à ce que l'acide ait repris la couleur jaune qui lui est propre : alors seulement on le porte sur la balance.

L'acide tungstique est notablement moins hygrométrique que la silice ; il convient cependant de le peser de suite après son refroidissement ; si, par une circonstance fortuite, on est empêché de le peser de suite, il faut le placer sous une cloche contenant de l'air parfaitement desséché, ou bien encore le calciner de nouveau au moment de procéder à la pesée.

Observation. — La séparation de l'acide tungstique et des alcalis ne pourrait pas réussir, ou du moins manquerait de netteté, si on cherchait à l'effectuer, comme celle de la silice, par l'évaporation à siccité de la liqueur préalablement acidifiée par l'acide azotique ou par l'acide chlorhydrique. L'acide tungstique, chauffé

à 100 degrés, décompose trop aisément les sels alcalins. On est donc obligé de faire la transformation en tungstate de chaux, auquel on peut appliquer avec succès le traitement par l'acide azotique, l'évaporation à sec, et la reprise par le même acide.

On peut craindre cependant, dans cette dernière partie des opérations, soit de redissoudre une petite quantité d'acide tungstique, qui aurait agi sur l'azotate de chaux dans la dessiccation faite à une température trop élevée, ou bien de laisser un peu de chaux avec l'acide tungstique. Ces causes d'erreur sont bien faibles, lorsqu'on a l'habitude d'analyser les minéraux contenant du tungstène : nous pensons toutefois devoir indiquer les moyens de les écarter.

Après avoir traité par l'acide azotique le mélange de tungstate et de carbonate de chaux, on évapore à sec à la plus basse température possible, de manière à chasser l'acide azotique libre sans décomposer l'azotate de chaux. Le résidu est imprégné d'eau, et la matière est traitée par une dissolution concentrée d'oxalate d'ammoniaque, à laquelle on ajoute, mais seulement après quelques heures d'action, un excès assez grand d'ammoniaque. On obtient ainsi, d'abord la transformation totale de l'azotate de chaux en oxalate, et ensuite la dissolution complète de l'acide tungstique dans l'ammoniaque. On lave aisément l'oxalate de chaux : il reste alors à déterminer l'acide tungstique contenu dans la liqueur ammoniacale qui renferme, outre l'acide tungstique, de l'acide azotique et de l'acide oxalique, ce dernier en grand excès.

On évapore à sec, et on chauffe très-lentement le résidu, de manière à éviter les projections pendant la décomposition des sels ammoniacaux : l'acide tungstique reste seul dans la capsule ; il est d'un beau jaune, et, par conséquent, n'a pas éprouvé de réduction partielle, lorsque la calcination est faite sous le moufle ; il est toujours vert lorsqu'on opère sur des charbons, ou sur un bec de gaz. Quand on n'a pas un moufle à sa disposition, il faut diviser la calcination en deux parties ; on commence par chauffer très-doucement, de manière à décomposer à peu près en totalité l'azotate et l'oxalate d'ammoniaque ; on laisse refroidir, on imprègne la matière d'acide azotique, et on chauffe progressivement au rouge. L'acide azotique compense à peu près la réduction partielle produite par l'ammoniaque.

Toutes ces opérations sont longues et un peu délicates. On peut les abréger beaucoup, tout en obtenant pour le dosage une approximation suffisante dans la plupart des cas.

On précipite, ainsi que nous l'avons indiqué, l'acide tungstique à l'état de tungstate de chaux. Ce composé est accompagné d'une proportion plus ou moins forte de carbonate de chaux. Le mélange des deux sels, lavé par décantation, est reçu sur un filtre, séché à 100 degrés, et séparé du papier ; ce dernier est brûlé dans une capsule. Les cendres et le précipité sont traités, à froid, par l'acide acétique très-étendu ; l'action de l'acide est prolongée pendant plusieurs heures, tant qu'on voit se dégager quelques bulles d'acide carbonique. L'acide acétique faible dissout le carbonate de chaux, et n'agit pas sensiblement sur le tungstate de chaux desséché.

La partie insoluble est reçue sur un filtre et lavée avec de l'eau froide, acidulée par l'acide acétique. Lorsque le lavage est terminé, on sèche à 100 degrés, on détache le tungstate de chaux du filtre, on brûle le papier, et on calcine au rouge sombre les cendres et le tungstate. On pèse la matière calcinée, et on la considère comme du tungstate neutre de chaux, qui renferme 80, 82 pour 100 d'acide tungstique.

Ce procédé de dosage est assez simple, mais il ne peut donner un résultat très-exact ; les causes d'erreur les plus importantes sont les suivantes : 1° le tungstate de chaux, simplement desséché à 100 degrés, n'est pas rigoureusement insoluble dans l'acide acétique très-étendu ; on perd très-probablement un peu d'acide tungstique en cherchant à dissoudre le carbonate de chaux ; 2° on pèse avec le tungstate de chaux les cendres provenant de deux filtres. On peut corriger cette dernière erreur en tenant compte des cendres ; mais peut-être vaut-il mieux prendre le poids brut du tungstate avec les cendres, car l'erreur qui en résulte est en sens contraire de la première, et peut, à la rigueur, la compenser jusqu'à un certain point.

Second cas. Considérons maintenant une dissolution de tungstate alcalin, par exemple d'un sel neutre, dans laquelle il faut doser l'acide et la base. La méthode que nous venons d'exposer est encore applicable ; elle conduit même plus simplement au résultat ; en effet, le précipité de tungstate de chaux n'est plus accompagné de carbonate de chaux ; il suffit de peser le sel de chaux après l'avoir

lavé à l'eau bouillante ; son poids permet de calculer très-exactement la proportion de l'acide tungstique. L'alcali se trouve dans une liqueur assez étendue, qui ne renferme pas d'autre acide que l'acide azotique ; la séparation de la chaux et le dosage de l'alcali ne présentent pas de grandes difficultés.

On peut encore employer une autre méthode : on précipite l'acide tungstique par l'azotate d'oxydule de mercure. Le précipité de tungstate d'oxydule se rassemble assez vite, et peut être lavé aussi facilement que le tungstate de chaux. Le précipité, bien lavé à l'eau bouillante, est reçu sur un filtre, séché à 100 degrés, et calciné dans une atmosphère oxydante (le filtre étant toujours brûlé seul). La matière calcinée est l'acide tungstique. Le dosage est assez exact, bien que l'acide ainsi obtenu soit un peu verdâtre.

Pour déterminer l'alcali, on fait arriver dans la liqueur très-étendue un courant rapide d'hydrogène sulfuré ; on sépare le précipité du sulfure de mercure, et on le lave avec de l'eau chargée d'hydrogène sulfuré [1]. On chauffe la liqueur filtrée de manière à chasser complétement le gaz et à rassembler le soufre. On filtre de nouveau. L'alcali se trouve alors seul dans une dissolution azotique fort étendue ; on ajoute de l'acide sulfurique en quantité plus que suffisante pour faire passer l'alcali à l'état de sulfate ; on évapore lentement à sec ; on ramène le sulfate alcalin à l'état neutre, par une forte calcination dans un creuset de platine, taré ou pesé d'avance. Le poids du sulfate neutre permet de calculer assez exactement la proportion de la potasse ou de la soude.

Acide tungstique et terres alcalines. — L'analyse des tungstates formés par les terres alcalines, chaux, baryte ou strontiane, peut être faite de diverses manières. La méthode la plus simple est celle que nous venons d'exposer pour le tungstate de chaux ; traitement par l'acide azotique, évaporation à sec, reprise par l'acide azotique. La séparation de l'acide et de la base peut être obtenue avec une netteté suffisante, les dosages de l'acide tungstique, resté insoluble, et de la terre alcaline, qui est dissoute par l'acide azotique, ne présentent pas de grandes difficultés.

[1] L'emploi de l'eau chargée d'hydrogène sulfuré est indispensable, à cause de l'acide azotique contenu dans la liqueur.

Ainsi que nous l'avons déjà dit, la partie délicate de l'opération est la dessiccation du résidu de l'évaporation à sec ; il s'agit d'enlever entièrement à l'acide tungstique sa solubilité dans l'acide azotique faible, en évitant la formation d'un peu de tungstate par l'action de l'acide tungstique sur l'azotate chauffé jusqu'à 100 degrés. Les précautions à prendre sont celles que nous avons indiquées pour la séparation de la silice et des terres alcalines.

Pour éviter cette difficulté, il faut employer une méthode d'analyse entièrement différente. On mélange intimement le tungstate proposé, bien porphyrisé, avec 6 parties de carbonate de soude ; on fait fondre le mélange dans un creuset de platine ; on reprend par l'eau après refroidissement ; la terre alcaline reste seule indissoute à l'état de carbonate ; son dosage peut être fait rapidement et avec une grande exactitude. L'acide tungstique est évalué par différence. On peut du reste le déterminer directement, en le précipitant par l'azotate d'oxydule de mercure, après avoir saturé presque complétement par l'acide azotique l'alcali du carbonate de soude, qui se trouve en proportion considérable dans la dissolution. La calcination du tungstate d'oxydule de mercure, après un lavage prolongé fait avec de l'eau bouillante, donne l'acide tungstique suffisamment pur.

Acide tungstique. — Acide chromique. — On a bien rarement à examiner des minéraux contenant en même temps ces deux acides, et leur séparation n'a pas encore été bien étudiée. On arrive presque nécessairement, dans l'analyse de ces minéraux, à obtenir les deux acides combinés avec la potasse ou avec la soude, dans une dissolution qui renferme une proportion très-grande d'alcalis caustiques ou de carbonates alcalins.

On acidifie fortement par l'acide chlorhydrique, on évapore lentement à sec, en ajoutant de temps en temps un peu d'acide et d'hydrogène sulfuré, de manière à ramener certainement la totalité de l'acide chromique à l'état d'oxyde vert de chrome. On reprend ensuite par l'acide chlorhydrique concentré, et on fait longtemps chauffer à 100 degrés.

En opérant ainsi on obtient l'acide tungstique insoluble, jaune, à très-peu près pur ; il n'en reste qu'une quantité négligeable dans la liqueur acide, qui renferme la totalité de l'oxyde de chrome. L'acide tungstique insoluble, bien lavé avec de l'eau bouillante

acidulée par l'acide chlorhydrique, est dissous dans l'ammoniaque; la dissolution ammoniacale est évaporée à sec, le résidu est calciné avec les précautions précédemment indiquées. L'acide tungstique obtenu est bien exempt de chrome, et le dosage n'est pas trop inexact.

Dans la liqueur chlorhydrique on précipite le chrome par l'ammoniaque; l'oxyde étant imprégné de sels alcalins, il est nécessaire de le purifier par les procédés que nous avons fait connaître dans le chapitre Ier. Le poids de l'oxyde de chrome permet de calculer l'acide chromique avec une approximation généralement bien suffisante.

Acide tungstique. — Acide vanadique. — Acide molybdique. — Dans l'examen des minéraux qui contiennent l'oxyde de plomb combiné avec l'un de ces trois acides, il y a toujours lieu de chercher si l'espèce minérale est pure, s'il n'y a pas mélange d'une petite quantité de sels de plomb formés par les deux autres acides.

La marche ordinairement adoptée pour l'analyse de ces minéraux donne les trois acides combinés avec la soude, dans une liqueur qui renferme un grand excès de carbonate alcalin : c'est là le cas que nous allons considérer. Nous supposerons, de plus, que l'acide tungstique est en proportion très-grande relativement aux acides vanadique et molybdique.

On sature à peu près exactement par l'acide chlorhydrique, après avoir ajouté de l'acide tartrique en quantité suffisante pour prévenir la précipitation de l'acide tungstique. Dans la liqueur claire, très-faiblement acide, on fait arriver un courant très-rapide d'hydrogène sulfuré; on bouche la fiole quand le gaz est en grand excès, et on laisse en repos pendant vingt-quatre heures. On sépare par filtration le précipité de sulfures de molybdène et de vanadium qui s'est formé.

Comme la précipitation complète de ces deux métaux à l'état de sulfures n'est obtenue qu'avec la plus grande difficulté, il ne faut pas se borner à cette première action du gaz; il est nécessaire de traiter encore par l'hydrogène sulfuré la liqueur acide qui a été filtrée, et même de recommencer plusieurs fois ces opérations, jusqu'à ce que l'hydrogène sulfuré ne produise plus aucun précipité.

Ce procédé de séparation est très-imparfait; d'un côté, on

n'est pas certain d'arriver à la précipitation complète du vanadium et du molybdène, et d'un autre côté il est très-possible que les deux sulfures entraînent une certaine proportion de sulfure de tungstène. En admettant même que l'hydrogène sulfuré conduise à une séparation à peu près exacte, on n'en serait pas moins fort embarrassé pour les dosages.

Les sulfures de vanadium et de molybdène adhèrent au papier ; il faut les redissoudre dans le sulfhydrate d'ammoniaque, les précipiter de nouveau par le sulfate neutre de cuivre, employé en très-faible excès. Le nouveau précipité contenant une très-grande proportion de sulfure de cuivre avec les sulfures de molybdène et de vanadium, on le traite comme nous l'avons indiqué précédemment (chap. II). On prend la somme du poids des sulfures, chauffés au rouge à l'abri du contact de l'air ; on sépare ensuite le cuivre, et on pèse de nouveau le sulfure de cuivre seul. On obtient ainsi par différence le poids des deux bisulfures de molybdène et de vanadium. Il faut ensuite examiner la dissolution des sulfosels dans le sulfhydrate d'ammoniaque, et chercher à reconnaître si elle renferme les deux métaux ou bien seulement un d'eux.

C'est là tout ce qu'il est possible de tenter, car la séparation approchée du vanadium et du molybdène ne peut réussir par aucune méthode. Le poids des sulfures déterminé par différence ne donne un renseignement utile que dans un seul cas, lorsque le tungstate proposé ne contient pas en même temps du vanadate et du molybdate.

Le dosage de l'acide tungstique offre encore de grandes difficultés : il est contenu dans une liqueur chlorhydrique, à laquelle on a dû ajouter un peu d'acide tartrique pour empêcher la précipitation par l'acide chlorhydrique ; l'hydrogène sulfuré a réduit partiellement l'acide métallique, et la liqueur est d'un bleu plus ou moins foncé. Cette couleur apparaît dans toute sa pureté lorsque, après avoir chauffé pour chasser l'hydrogène sulfuré, on a filtré pour séparer le soufre. On ajoute une quantité assez grande d'acide azotique et d'azotate de potasse ; on évapore à siccité ; on fait passer la matière desséchée dans une capsule ou dans un creuset d'argent, et on chauffe très-lentement au rouge sombre. Le but de ces opérations est la décomposition de l'acide tartrique ; il est facilement atteint ; mais l'acide tungstique se trouve

dans la matière fondue à l'état de tungstates de soude et de potasse. On a donc à faire le dosage de l'acide tungstique en présence d'une proportion considérable de sels alcalins, et nous avons exposé précédemment combien les opérations sont longues et délicates.

La détermination de l'acide tungstique est d'ailleurs peu exacte lorsque le minéral soumis à l'analyse contient de l'acide vanadique, parce que le vanadium n'est jamais complétement précipité par l'hydrogène sulfuré dans une liqueur chlorhydrique, alors même que l'acide libre est en proportion extrêmement faible; une partie du vanadium non précipité se retrouve avec l'acide tungstique.

Nous ne pouvons indiquer aucun procédé d'analyse qui puisse donner des résultats moins incertains ; la séparation à peu près nette des trois acides paraît impossible dans l'état actuel de la science analytique. Nous avons décrit la méthode précédente, qui ne donne des résultats approchés que dans des cas particuliers, seulement pour signaler les principales difficultés qu'auront à surmonter les chimistes qui pourront consacrer un temps suffisant à l'étude des acides tungstique, molybdique et vanadique.

Acide tungstique. — Acide silicique. — Dans l'examen des minéraux qui renferment du tungstène, on n'a le plus ordinairement à séparer que le quartz et l'acide tungstique; la séparation ne présente aucune difficulté : l'acide tungstique, isolé de ses combinaisons avec les oxydes par l'action de l'acide chlorhydrique ou de l'eau régale, est dissous par l'ammoniaque, qui est tout à fait sans action sur le quartz. Dans les recherches théoriques sur la composition de certaines variétés de composés, qu'on désigne sous le nom de *silico-tungstates*, on éprouve, au contraire, beaucoup de difficulté à séparer et à doser les deux acides silicique et tungstique; nous ne dirons que peu de mots à ce sujet.

Supposons les acides combinés avec la potasse ou avec la soude, dans une dissolution contenant un certain excès d'alcali libre ou de carbonate alcalin. On traite d'abord la dissolution comme s'il s'agissait seulement de séparer la silice des alcalis; on acidifie par l'acide chlorhydrique, on évapore à sec, et on reprend par le même acide.

La partie insoluble, acide tungstique et silice, est lavée à l'eau

bouillante, séchée, calcinée et pesée. Dans cette séparation des alcalis par l'acide chlorhydrique, il y a combinaison véritable entre l'acide tungstique et la silice, en sorte que l'ammoniaque ne peut pas dissoudre la totalité de l'acide tungstique, soit avant, soit après calcination.

Après avoir pesé les deux acides ensemble, on les soumet à l'action de l'hydrogène pur et sec, au rouge presque vif ; on prolonge l'action du gaz pendant au moins deux heures, afin d'obtenir bien certainement la réduction complète de l'acide tungstique. On laisse refroidir dans l'hydrogène : le mélange de tungstène métallique et de silice est alors traité par l'eau régale, à une température voisine de 100 degrés : on lave à l'eau bouillante lorsque le métal paraît avoir été transformé de nouveau en acide tungstique ; on dissout cet acide par l'ammoniaque.

La silice reste insoluble, et ne retient pas une quantité appréciable d'acide tungstique. Il est inutile de peser la silice insoluble, une portion notable de cet acide a été entraînée par le courant gazeux un peu rapide, pendant la réduction : il faut doser l'acide tungstique contenu dans la liqueur ammoniacale, en suivant la marche précédemment indiquée, et calculer ensuite la silice par différence.

Tungstène et fluor. — Le tungstène paraît se comporter avec le fluor à peu près comme le silicium ; on a préparé dans divers laboratoires des *fluotungstates*, qui peuvent être considérés comme des fluorures doubles ; leur analyse présente de grandes difficultés, et leur composition réelle n'a pas encore été déterminée avec certitude.

Considérons seulement le dosage du fluor et du tungstène dans un composé de cette nature.

On fond au creuset de platine avec 4 parties d'un mélange de carbonates de soude et de potasse ; on reprend par l'eau. La dissolution contient : fluorures, tungstates et carbonates alcalins. On la divise en deux parties égales ; dans l'une, on précipite l'acide tungstique par l'azotate d'oxydule de mercure, on pèse l'acide tungstique, résidu de la calcination du précipité ; dans l'autre, on cherche à produire par l'azotate de chaux un précipité de tungstate de chaux et de fluorure de calcium ; on pèse le mélange de ces deux composés. En comparant ensuite les nom-

bres obtenus dans les deux séries d'opérations, on calcule le tungstène et le fluor. Nous donnerons quelques détails sur ces diverses opérations.

Première partie. — Dosage du tungstène. — On sature à peu près exactement par l'acide azotique, de manière à ne laisser dans la liqueur qu'une petite quantité de carbonate alcalin ; on ajoute de l'azotate d'oxydule de mercure en excès, et on attend que le précipité soit bien rassemblé ; on le lave à plusieurs reprises par décantations; on le traite comme nous l'avons indiqué pour le dosage de l'acide tungstique dans les tungstates alcalins. La présence des fluorures solubles dans la dissolution n'introduit aucune difficulté spéciale dans la détermination de l'acide tungstique, car le fluor n'est pas précipité par l'azotate d'oxydule de mercure.

Seconde partie. — Calcul du fluor. — On verse dans la liqueur très-étendue un excès d'azotate de chaux : il se forme un précipité très-abondant de carbonate, de tungstate de chaux, et de fluorure de calcium. On le lave complétement par décantations ; on le fait ensuite passer dans une grande capsule ; on le dessèche, et on chauffe pendant plusieurs heures à 100 degrés.

On le pulvérise et on le traite, à froid, par l'acide acétique très-étendu : l'acide dissout seulement le carbonate de chaux ; il laisse assez nettement insolubles le tungstate de chaux et le fluorure de calcium. On reçoit ces deux composés sur un filtre pesé d'avance ; on lave à l'eau bouillante, on sèche à 100 degrés, et on pèse de nouveau. L'augmentation de poids se rapporte au mélange, tungstate neutre de chaux et fluorure de calcium. Il est prudent de ne pas se contenter de la pesée après dessiccation à 100 degrés, et de vérifier, sur une partie de matière détachée du filtre, s'il n'y a pas une perte de poids appréciable lorsqu'on chauffe jusqu'au rouge sombre. D'après le résultat de cette calcination à température modérée, on corrige, s'il y a lieu, le poids des deux composés.

La proportion de l'acide tungstique, déterminée dans la première série des opérations, permet de calculer le tungstate de chaux ; on en déduit par différence le fluorure de calcium, et ensuite le fluor.

On peut avoir une vérification des nombres obtenus : on brûle le papier du filtre sur lequel ont été recueillis le tungstate de

chaux et le fluorure de calcium; les cendres et les deux composés sont placés dans une capsule de platine, et traités par l'acide sulfurique ; on expulse le fluor en évaporant à sec et en chauffant au rouge sombre. La matière calcinée est un mélange d'acide tungstique et de sulfate de chaux : on la fait fondre avec 6 parties de carbonate de soude, et on reprend par l'eau. On pèse la chaux du carbonate, qui reste seul indissous. En faisant un calcul analogue à ceux dont nous avons donné plusieurs exemples dans notre premier volume, on peut déterminer l'acide tungstique et le fluor.

Il ne faut pas, du reste, attacher une trop grande importance à cette vérification; le point de départ des calculs est le poids de la matière insoluble dans l'acide acétique : les nombres calculés ne peuvent être exacts que si cette matière contient réellement la totalité du fluor et de l'acide tungstique. Or, on n'est nullement certain que l'acide acétique ne redissout pas une petite quantité du tungstate de chaux et du fluorure de calcium, d'abord précipités avec le carbonate de chaux.

La pesée de l'acide tungstique dans la première série d'opérations est probablement la moins inexacte; c'est donc pour le tungstène seul qu'on obtient une approximation suffisante.

§ 3. — Minéraux du tungstène. — Produits d'art.

On connaît trois espèces minérales du tungstène, le *tungstate de chaux*, le *tungstate de plomb*, et le *wolfram*, qui contient des oxydes de fer et de manganèse combinés avec l'acide tungstique. Les deux premières sont assez rares; le wolfram, au contraire, se trouve dans un certain nombre de localités, et peut être considéré comme le véritable minerai du tungstène.

Les produits d'art sont peu nombreux; les plus importants sont le tungstate de soude, l'acide tungstique et les aciers contenant du tungstène. Le tungstate de soude et l'acide tungstique sont préparés en grand dans quelques usines anglaises, comme produits secondaires du traitement des minerais d'étain.

Les minerais d'étain, tels qu'ils sont livrés par l'exploitation des mines, sont fréquemment très-pauvres et très-impurs ; l'oxyde

d'étain est accompagné de matières terreuses, de pyrites arsenicales et de wolfram. Dans les ateliers de préparation mécanique, on parvient à débarrasser l'oxyde d'étain des matières terreuses et des pyrites, mais non pas du wolfram. La présence de ce minéral enlève une partie notable de leur valeur aux minerais préparés livrés aux usines, parce qu'il est impossible d'extraire de l'étain pur de l'oxyde contenant du wolfram, même en très-faible proportion. Plusieurs industriels ont eu l'idée fort ingénieuse d'enlever la plus grande partie du wolfram au minerai d'étain par un traitement au carbonate de soude, et en même temps d'utiliser le tungstate de soude produit pour en extraire l'acide tungstique, et pour faire servir le métal à la modification de la qualité des aciers.

La purification des minerais d'étain est le point de départ de la fabrication sur une large échelle de ces produits d'art, tungstate de soude, acide tungstique, acier au tungstène. Les expériences sur les qualités des aciers contenant du tungstène sont très-récentes ; les résultats obtenus ne sont pas encore concluants.

L'examen analytique de l'acide tungstique et du tungstate de soude peut être fait assez facilement, d'après les explications que nous avons données dans les paragraphes précédents ; nous nous occuperons seulement de l'analyse des minéraux et du dosage du tungstène dans l'acier.

TUNGSTATE DE CHAUX.

Le tungstate de chaux (*scheelite, scheelin calcaire*) a été trouvé dans le Cornouailles, en Saxe, à Framont (Vosges), dans l'Amérique du Sud, etc., et partout en quantités peu considérables ; il accompagne les minerais d'étain, le wolfram, la topaze, le sulfure de molybdène et le quartz.

Il se présente rarement en cristaux octaédriques allongés ; il est ordinairement en masses cristallines, ayant un seul clivage bien prononcé, d'un éclat vitreux presque adamantin ; sa densité est supérieure à 6 ; sa couleur varie du blanc au brun orangé. Il est facilement attaqué par les acides, et complétement décomposé par les carbonates alcalins par voie humide, et surtout par voie sèche. D'après les analyses très-nombreuses qui ont été faites, ce minéral contient le tungstate neutre de chaux, $WO^3 + CaO$,

mélangé avec des proportions variables, généralement très-petites, de quartz et de wolfram.

Le tungstate de chaux, débarrassé par des moyens mécaniques du quartz, du wolfram et de tous les minéraux qui ne sont pas en mélange intime, donne à l'analyse de 75 à 80 pour 100 d'acide tungstique.

Analyse. — On peut doser assez exactement l'acide tungstique et la chaux en opérant sur 2 grammes du minéral ; mais lorsqu'on désire obtenir quelque approximation pour les oxydes de fer et de manganèse, il est nécessaire de soumettre à l'analyse un poids plus fort, de 4 à 5 grammes.

On attaque le minéral par l'acide azotique, on évapore à sec, on chauffe le résidu à près de 100 degrés pendant vingt-quatre heures, et on reprend par l'acide azotique. Toute la chaux, et une partie des oxydes de fer et de manganèse, se trouvent dans la liqueur azotique ; l'acide tungstique et le quartz restent indissous avec une certaine portion des oxydes de fer et de manganèse. On traite cette partie insoluble par l'eau régale très-chlorhydrique, en chauffant à l'ébullition pendant plusieurs heures.

La nouvelle partie insoluble contient alors, en totalité et seulement, l'acide tungstique et le quartz ; après l'avoir bien lavée à l'eau bouillante, on la traite par l'ammoniaque, qui dissout seulement l'acide tungstique et laisse le quartz indissous. On pèse le quartz, et de la liqueur ammoniacale on extrait l'acide tungstique, par évaporation à sec et par calcination du résidu. Ces deux dosages sont assez exacts.

Il faut ensuite traiter séparément les deux liqueurs acides, azotique et chlorhydrique.

Liqueur azotique. — On évapore à sec, on chauffe le résidu à 150 ou 160 degrés, jusqu'à la décomposition complète des azotates de fer et de manganèse ; on reprend le résidu par l'eau d'abord, ensuite par une dissolution saturée d'azotate d'ammoniaque, en chauffant à près de 100 degrés. La chaux est dissoute en totalité ; on la précipite par l'oxalate d'ammoniaque, et on la pèse à l'état caustique. Son dosage est encore fort exact. Les oxydes de fer et de manganèse, indissous par l'azotate d'ammoniaque, sont traités par l'acide chlorhydrique ; la dissolution est réunie à la liqueur régale, qui renferme le reste des deux oxydes métalliques.

Liqueur chlorhydrique. — Cette liqueur contient seulement les oxydes de fer et de manganèse ; on la traite par l'ammoniaque en grand excès, et on fait chauffer à l'ébullition pendant plusieurs heures : l'oxyde de fer est entièrement précipité ; il entraîne la totalité de l'oxyde de manganèse, surtout lorsqu'on a soin de laisser la liqueur ammoniacale exposée pendant quelques jours au contact de l'air, en agitant fréquemment.

On pèse les deux oxydes ensemble, après les avoir bien lavés à l'eau bouillante, séchés et calcinés : le fer est à l'état de peroxyde, et le manganèse à l'état d'oxyde rouge. On procède ensuite à la séparation du fer et du manganèse par l'une des méthodes que nous exposerons plus loin (chap. x). Ces méthodes ne donnent pas des nombres très-certains ; on n'obtient pour les oxydes métalliques qu'une approximation douteuse : la somme de leurs poids est seule suffisamment exacte. C'est là un inconvénient assez grave, car on ne peut déterminer la composition du tungstate de chaux qu'en recomposant par le calcul le wolfram qui lui est mélangé intimement : la proportion du wolfram est calculée d'après les nombres obtenus pour les oxydes de fer et de manganèse.

Observation. — On a signalé, dans quelques échantillons de tungstate de chaux, la présence de petites quantités d'alumine, de magnésie, d'oxyde de cuivre. Ces oxydes compliquent un peu les opérations, mais ils n'obligent pas à modifier la marche générale de l'analyse : l'alumine reste avec les oxydes de fer et de manganèse ; la magnésie et l'oxyde de cuivré se trouvent avec la chaux. Nous décrirons dans les chapitres suivants les procédés qui peuvent être employés pour les séparations et pour les dosages de l'alumine et de l'oxyde de cuivre.

TUNGSTATE DE PLOMB.

Le tungstate de plomb (*scheeletine*) est plus rare que l'espèce minérale précédente ; il n'a été trouvé qu'à *Zinwald* (Bohême), à *Bleyberg* (Carinthie), et près de *Coquimbo* (Chili). Il se présente en petits cristaux jaunes, octaédriques et très-aigus ; son éclat est résineux, et sa densité variable de 7,87 à 8,13. Il est attaqué complétement, bien que difficilement, par l'acide chlorhydrique concentré ; il est décomposé avec facilité par les carbonates alcalins, par voie humide comme par voie sèche.

L'espèce minérale pure est certainement le tungstate neutre de plomb, $WO^3 + PbO$; mais, dans les échantillons analysés, on a trouvé un peu de chaux, des traces d'oxyde de fer ; il est probable que le tungstate provenant de Carinthie doit contenir en mélange intime une certaine quantité de molybdate, peut-être même de vanadate de plomb. D'après les analyses qui ont été faites, la proportion de l'acide tungstique varie de 50 à 60 pour 100.

Analyse. — Nous n'examinerons pas le cas spécial d'un tungstate mélangé de molybdate ou de vanadate ; pour l'analyse d'un minéral aussi complexe, nous renverrons nos lecteurs aux détails que nous avons présentés précédemment pour la séparation des trois acides. Supposons donc un tungstate contenant comme base principale l'oxyde de plomb, renfermant, en outre, un peu de chaux et d'oxyde de fer.

On est obligé d'opérer sur un poids très-faible, 2 grammes au plus, en raison de la rareté des cristaux ; on peut déterminer assez exactement l'acide tungstique et l'oxyde de plomb en opérant sur 2 grammes, et même seulement sur 1 gramme ; mais on n'obtient alors pour la chaux, et surtout pour l'oxyde de fer, que des nombres assez incertains.

Le minéral est fondu au creuset de platine avec 6 parties de carbonate de soude ; il faut toujours chauffer le creuset sous le moufle, ou du moins dans une atmosphère très-oxydante, afin de prévenir la réduction partielle de l'oxyde de plomb. La matière fondue, détachée du creuset, est traitée par l'eau bouillante, qui laisse insolubles l'oxyde de fer et les carbonates de plomb et de chaux. La dissolution contient la totalité de l'acide tungstique à l'état de tungstate de soude, en même temps que l'excès de carbonate alcalin employé.

La détermination de l'acide tungstique dans la liqueur alcaline est faite par les méthodes que nous avons déjà fait connaître : elles donnent un résultat suffisamment exact.

La partie insoluble dans l'eau est dissoute dans l'acide chlorhydrique très-étendu ; le plomb est précipité à l'état de sulfure par l'hydrogène sulfuré ; on pèse le plomb à l'état de sulfate, en suivant la marche que nous exposerons plus tard : le poids du sulfate permet de calculer l'oxyde de plomb avec une approximation convenable.

La chaux et l'oxyde de fer se trouvent seuls dans la liqueur chlorhydrique filtrée; on utilise l'hydrogène sulfuré que renferme encore cette liqueur pour précipiter le fer à l'état de sulfure, en saturant l'acide chlorhydrique par l'ammoniaque.

On recueille le sulfure sur un filtre; on le dissout dans l'acide chlorhydrique, après l'avoir bien lavé. Le fer étant seul dans la liqueur acide, on le peroxyde par l'acide azotique et on le précipite par l'ammoniaque. Nous indiquerons, au chapitre x, quelles précautions il faut prendre pour obtenir la pesée à peu près exacte du peroxyde de fer. Dans le cas spécial que nous considérons ici, on ne peut espérer qu'une approximation, bien que les réactions soient très-nettes, à cause du poids très-faible d'oxyde de fer qu'il s'agit de séparer et de peser.

Quant à la chaux qui se trouve dans la liqueur sulfhydrique, on peut la précipiter par l'oxalate d'ammoniaque sans décomposer le sulfhydrate, mais il faut alors la peser à l'état de sulfate de chaux. Le nombre obtenu est seulement approximatif lorsque le tungstate proposé ne renferme qu'une faible proportion de chaux.

WOLFRAM. — TUNGSTATE DE FER ET DE MANGANÈSE.

Le wolfram a été trouvé dans un grand nombre de gisements exploités pour étain, pour bismuth, pour plomb, etc.; il existe également en filons traversant des terrains anciens, mélangé seulement, et d'une manière très-irrégulière, avec du quartz et avec du fer titané.

Il est à peu près impossible de séparer mécaniquement le wolfram des minerais d'étain, mais dans les autres gisements il est assez facile d'obtenir, par un triage plus ou moins minutieux, le wolfram à très-peu près pur. Il est d'un brun assez foncé, et possède un éclat presque métallique; sa texture est toujours cristalline : les morceaux, dont l'apparence est presque compacte, présentent eux-mêmes un clivage très-facile. Il se trouve assez fréquemment en cristaux, dont la forme primitive est le prisme droit. Il est tendre, très-fragile, et cependant on éprouve quelque difficulté à le porphyriser, parce qu'il se divise en lamelles très-fines sous la pression du pilon; sa densité est de 7,33.

Il est aisément attaqué par l'acide chlorhydrique concentré et par l'eau régale, à la température de 100 degrés, et même à une

température plus basse, mais seulement lorsqu'il a été réduit en poudre impalpable ; les lamelles très-fines qu'on obtient par la pulvérisation résistent très-long-temps à l'action des acides. Il est complétement attaqué par voie sèche par les carbonates alcalins ; l'acide tungstique passe à l'état de tungstate alcalin.

On a fait de nombreuses analyses de wolfram provenant de localités différentes : dans toutes on a trouvé seulement l'acide tungstique et les oxydes de fer et de manganèse ; mais on n'a pas encore pu déterminer rigoureusement l'état d'oxydation des deux métaux.

La proportion de l'acide tungstique est à peu près constante : elle varie de 75 à 76 pour 100. Les analyses publiées jusqu'à présent donnent, au contraire, des nombres très-variables pour les oxydes de fer et de manganèse ; les nombres extrêmes sont : pour l'oxyde de fer, 9 et 20 pour 100, pour l'oxyde de manganèse, 2 et 15 pour 100. La séparation des deux oxydes de fer et de manganèse présente des difficultés très-grandes, à peu près insurmontables, en sorte que les variations dans les nombres obtenus pour ces deux oxydes proviennent peut-être, en grande partie, de l'imperfection des procédés d'analyse.

Analyse. — On ne peut espérer quelque approximation pour les oxydes de fer et de manganèse qu'en opérant sur un poids un peu fort du minéral, sur 4 ou 5 grammes. Le wolfram, parfaitement porphyrisé, est attaqué par l'eau régale, dans une grande fiole ; il faut pouvoir agiter vivement presque à chaque instant, et chauffer un peu fortement, sans avoir à craindre les projections.

L'attaque progresse lentement, l'acide tungstique se sépare en une masse jaune, assez gélatineuse, s'attachant aux parois, et recouvrant le minéral lui-même ; on ne parvient pas facilement, même par une agitation presque continuelle, à débarrasser le wolfram non attaqué de la croûte d'acide tungstique qui le recouvre, tandis que l'adhérence du même acide aux parois de la fiole produit des soubresauts très-violents.

Ce n'est pas là, d'ailleurs, le seul inconvénient que présente l'attaque du wolfram par l'eau régale : on est obligé de chauffer fort et longtemps, en renouvelant les acides à mesure qu'ils sont décomposés et volatilisés ; les vapeurs acides entraînent une proportion fort notable des chlorures de fer et de manganèse.

Lorsque l'attaque paraît à peu près complète, on verse dans la fiole un volume un peu grand d'eau bouillante, on laisse l'acide tungstique se rassembler, on décante la liqueur claire; on lave ensuite l'acide par décantations, à deux ou trois reprises, en employant chaque fois de l'eau fortement acidifiée par l'acide chlorhydrique, et en faisant chauffer pendant quelques heures à l'ébullition. On fait ensuite passer sur un filtre la portion de l'acide tungstique qui peut être séparée de la fiole; on achève à l'eau bouillante le lavage de l'acide, sur le filtre et dans la fiole.

On dissout l'acide tungstique par l'ammoniaque, en commençant par l'acide qui est attaché aux parois de la fiole, et en versant la liqueur ammoniacale sur le filtre; on lave longtemps avec de l'ammoniaque faible, on fait sécher le filtre et on le brûle : les cendres, défalcation faite des cendres du papier, contiennent le wolfram qui n'a pas été attaqué, et quelquefois une petite quantité de quartz qui était mélangé avec le minéral.

Lorsque le poids est très-faible, on peut admettre, sans erreur notable, que le wolfram indissous par les acides et par l'ammoniaque a la même composition que la partie du minéral qui a été attaquée. On tient note de son poids, afin de calculer à quelle quantité de matière il faut rapporter les nombres que donnent les opérations ultérieures.

Si, au contraire, les acides et l'ammoniaque laissent un résidu un peu fort, par exemple 2 ou 3 décigrammes, et si l'on reconnaît à son aspect qu'il renferme encore beaucoup de wolfram, il faut le traiter de nouveau par l'eau régale, etc., jusqu'à ce qu'on arrive à un résidu composé seulement de quartz, ou du moins contenant à peine 2 ou 3 centigrammes de wolfram non attaqué. Ce résidu étant pesé, il reste à examiner les deux liqueurs, acide et ammoniacale ; la première contient les oxydes de fer et de manganèse; la seconde renferme seulement l'acide tungstique.

Nous avons déjà indiqué de quelle manière il convient de procéder pour déterminer l'acide tungstique dans la seconde liqueur ; le dosage de cet acide est fait avec une exactitude bien suffisante. Nous nous occuperons seulement de la liqueur acide, en évitant, cependant, d'entrer dans des détails qui seront bien mieux à leur place dans les chapitres IX et X.

On verse dans la liqueur un très-grand excès d'ammoniaque, et on fait chauffer longtemps à l'ébullition : les deux oxydes mé-

talliques sont entièrement précipités ; on les reçoit sur un filtre, on les lave à l'eau bouillante. On s'assure, au moyen du sulfhydrate d'ammoniaque, que la liqueur filtrée ne renferme plus de manganèse. Ce réactif ne donne ordinairement aucun précipité ; dans le cas où il se déposerait un peu de sulfure de manganèse, il faudrait le recueillir, le transformer en oxyde rouge, et peser séparément cette fraction de l'oxyde de manganèse contenu dans le wolfram.

Les deux oxydes métalliques, reçus sur le filtre, sont séchés, calcinés et pesés : le fer est à l'état de peroxyde, le manganèse à l'état d'oxyde rouge. On porphyrise les oxydes, et on les traite par l'acide chlorhydrique fumant ; on recueille le chlore dans une dissolution d'acide sulfureux, et on détermine (en le pesant à l'état de sulfate de baryte) l'acide sulfurique qui a été produit. Cette pesée donne les éléments nécessaires pour calculer la quantité de l'oxyde rouge de manganèse. On déduit l'oxyde de fer par différence.

Ce procédé d'évaluation n'est pas très-rigoureux, mais il ne donne pas des résultats plus inexacts que ceux auxquels on est conduit par la séparation des deux oxydes, à l'aide du carbonate de chaux ou du carbonate de baryte.

ACIER CONTENANT DU TUNGSTÈNE.

Nous ne pouvons nous occuper ici que de la détermination du tungstène dans l'acier ; l'alliage du tungstène et du fer est pratiqué industriellement depuis trop peu de temps pour que nous osions émettre une opinion sur ses propriétés et même sur son aspect.

Analyse. — L'analyse doit être conduite à peu près comme celle du wolfram, mais il est nécessaire d'opérer sur un poids beaucoup plus fort, de 10 à 50 grammes, parce que l'acier contient une portion toujours très-faible de tungstène.

L'acier, pulvérisé ou tout au moins réduit en fragments très-petits, est attaqué par l'eau régale ; on maintient la liqueur acide à la température de l'ébullition pendant au moins vingt-quatre heures, à partir du moment où le fer paraît avoir été complétement dissous. Cette précaution est indispensable pour enlever à l'acide tungstique sa solubilité dans les acides.

Il faut ensuite laver longtemps l'acide tungstique avec de l'a-

cide chlorhydrique étendu, et chauffer même très-longtemps à une température voisine de 100 degrés. On ne parvient cependant pas à enlever entièrement à l'acide la totalité de l'oxyde de fer, et de là résulte une difficulté spéciale pour le dosage. En traitant l'acide par l'ammoniaque, on le dissout en totalité, mais on dissout en même temps un peu d'oxyde de fer [1] ; l'évaporation à sec de la liqueur ammoniacale et la calcination du résidu ne donnent pas de l'acide tungstique rigoureusement pur.

Il convient de négliger l'erreur qui en résulte, car on ne peut l'écarter que par une série d'opérations assez délicates. Il faudrait, en effet, dissoudre l'acide tungstique impur dans un mélange d'ammoniaque et de sulfhydrate ; laisser déposer le sulfure de fer, filtrer, évaporer à sec la liqueur, et griller le résidu dans une capsule de porcelaine.

Le sulfure de fer, lorsqu'il est en très-petite proportion dans une liqueur contenant de l'ammoniaque et du sulfhydrate, ne se rassemble qu'avec une lenteur extrême, il a une grande tendance à passer à travers les pores du papier. De plus, le grillage du résidu de l'évaporation à sec ne donne pas de l'acide tungstique pur : d'un côté, on évite difficilement la formation d'une petite quantité d'acide sulfurique, que l'acide tungstique retient avec une certaine énergie ; d'un autre côté, le soufre agit toujours partiellement comme réductif, et l'acide obtenu est vert ; il faut, avant de le peser, le traiter plusieurs fois par l'acide azotique, évaporer, et calciner dans une atmosphère oxydante.

Le résultat n'est pas plus certain que celui auquel on arrive en négligeant le peu d'oxyde de fer, qui est dissous dans l'ammoniaque en même temps que l'acide tungstique.

Ces observations s'appliquent également à l'analyse du wolfram ; mais, pour ce minéral, l'inconvénient est moindre, parce que l'acide tungstique est obtenu en présence d'une liqueur acide, qui renferme une proportion bien plus faible de sels de fer et de manganèse.

[1] L'acide tungstique, séparé par l'eau régule, retient un peu d'oxyde de fer en combinaison ; ce composé est aussi soluble dans l'ammoniaque que le phosphate acide de peroxyde de fer.

CHAPITRE V.

TANTALE. $Ta = 1154$.

Le tantale ne peut être obtenu que très-difficilement à l'état métallique : il faut faire agir le potassium sur le fluorure double de tantale et de potassium ; le charbon ne décompose pas totalement l'acide tantalique, même à la température des essais de fer. En raison des difficultés que présente la préparation du métal, on n'a pu le produire qu'en poids très-faible, et ses propriétés n'ont pas été bien étudiées jusqu'à présent.

Il est pulvérulent, infusible, inaltérable à l'air et dans l'eau à la température ordinaire ; chauffé jusqu'au rouge sombre, il prend feu, et se transforme en acide tantalique. Il est dissous facilement par l'acide fluorhydrique, mais il résiste à l'action des autres acides. Les alcalis et les carbonates alcalins ne l'attaquent pas par voie humide, mais ils le transforment en acide tantalique quand on les fait agir par voie sèche.

Le tantale forme avec l'oxygène deux composés bien définis : l'oxyde de tantale et l'acide tantalique : leurs compositions sont représentées par les formules TaO, Ta^2O^5. Il est probable que ces combinaisons ne sont pas les seules ; car on obtient des liqueurs colorées en bleu et en rouge, en faisant agir une lame de zinc sur la dissolution chlorhydrique de l'acide tantalique.

Ces colorations se rapportent à des oxydes intermédiaires qui n'ont pas encore été bien examinés, mais qu'il est, jusqu'à un certain point, permis de considérer comme des tantalates d'un protoxyde.

L'existence de ce protoxyde basique, quand elle sera parfaitement démontrée, justifiera l'opinion généralement admise que le tantale doit être classé parmi les métaux.

On ne connaît encore qu'un seul sulfure de tantale ; il répond, pour sa composition, à l'acide tantalique ; il se produit par l'action directe du soufre sur le métal à une température un peu élevée. On l'obtient plus facilement en faisant agir le sulfure de

carbone sur l'acide tantalique, chauffé jusqu'au rouge. Ainsi préparé par voie sèche, il est inaltérable à l'air à la température ordinaire ; il ne s'oxyde qu'au rouge, en produisant de l'acide sulfurique et de l'acide tantalique. Il n'est pas attaqué par les acides non oxydants ; par l'action de l'eau régale, le métal passe en totalité à l'état d'acide tantalique, tandis que le soufre est transformé presque en entier en acide sulfurique.

Les alcalis ne l'altèrent pas par voie humide, même à la température de l'ébullition. Il n'en est pas de même par voie sèche : lorsqu'on fait fondre du sulfure de tantale avec de la potasse en excès, on obtient une masse parfaitement liquide et homogène ; traitée par l'eau après refroidissement, elle laisse, comme seule matière insoluble, le sulfure de tantale, d'aspect bien différent de celui du sulfure mis en expérience ; il est facilement attaqué par les acides non oxydants, il s'altère rapidement à l'air à la température ordinaire.

Le tantale forme avec le chlore un seul composé, dont on représente la composition par la formule Ta^2Cl^5. Le chlorure est blanc, pulvérulent ou cristallin suivant le mode de préparation ; il se volatilise, sans fondre, à une température élevée. Lorsqu'il est mis en contact avec l'eau, on observe toujours un dégagement de chaleur ; l'action est plus ou moins vive suivant l'état d'agrégation du chlorure.

Le chlorure qui a été préparé par l'action du chlore sec sur le métal fait entendre, au contact de l'eau, un sifflement analogue à celui que produit un fer chauffé au rouge ; il y a décomposition complète du chlorure, formation d'acide chlorhydrique et d'acide tantalique ; ce dernier se précipite en grande partie.

Au contraire, le chlorure cristallin, qu'on obtient en faisant passer un courant de chlore sec sur un mélange intime d'acide tantalique et de charbon, ne fait entendre aucun sifflement au contact de l'eau, il paraît se dissoudre sans altération. Il est probable qu'il y a encore décomposition et formation d'acides chlorhydrique et tantalique, mais l'acide métallique reste en entier dissous.

Le tantale paraît se comporter avec le fluor à peu près comme le silicium. On obtient aisément la dissolution du métal, et celle de l'acide tantalique non calciné, dans l'acide fluorhydrique ; on admet que la liqueur contient le fluorure de tantale Ta^2F^5. Par éva-

poration lente de la dissolution, il y a décomposition partielle du fluorure, car il se dégage de l'acide fluorhydrique. Il se forme probablement un acide analogue à l'acide hydrofluosilicique. Cet acide se combine avec les alcalis et avec les bases fortes, et produit des fluotantalates, ou fluorures doubles, qui supportent sans altération la chaleur rouge ; ces fluorures doubles sont, au contraire, peu stables en présence de l'eau. Les produits de leur décomposition par l'eau n'ont pas encore été bien examinés.

Le tantale paraît se combiner avec plusieurs métaux ; nous ne parlerons pas de ses alliages, qui ont été fort peu étudiés jusqu'à présent.

§ 1. — Combinaisons du tantale avec l'oxygène.

La seule des combinaisons oxygénées du tantale qu'il nous importe d'examiner est l'acide tantalique. L'oxyde noir, TaO, ne se comporte jamais ni comme base ni comme acide. Les liqueurs bleues et rouges, qu'on obtient par l'action du zinc sur la dissolution chlorhydrique de l'acide tantalique, n'ont pas été bien étudiées.

OXYDE DE TANTALE. TaO.

On prépare l'oxyde de tantale en chauffant l'acide tantalique dans un creuset brasqué, à la température des essais de fer, et pendant deux heures au moins.

Il est d'un gris foncé, presque noir, assez dur pour rayer le verre ; il prend l'éclat métallique par le frottement. Il ne s'altère pas à l'air à la température ordinaire : chauffé jusqu'au rouge il brûle, et se transforme en acide tantalique. Bien que la combustion soit assez vive, on n'arrive que très-difficilement à obtenir la transformation complète de l'oxyde en acide. L'oxyde de tantale résiste à tous les agents de la voie humide, aux acides et aux alcalis ; par voie sèche, les réactifs alcalins, alcalis caustiques, carbonates, azotates, le font passer aisément et rapidement à l'état d'acide tantalique.

L'oxyde contient :

Tantale	92,03
Oxygène	7,97
	100,00

ACIDE TANTALIQUE. Ta^2O^5.

L'acide tantalique fortement calciné est pulvérulent, blanc, infusible, inattaquable par les acides et par les dissolutions alcalines. Par voie sèche, il entre facilement en combinaison avec les alcalis caustiques ; au rouge vif, il décompose assez rapidement les carbonates alcalins.

Chauffé jusqu'au rouge sombre avec les bisulfates d'ammoniaque, de potasse et de soude, il se combine avec l'acide sulfurique ; le composé est tout à fait insoluble dans l'eau. La combinaison des deux acides, sulfurique et tantalique, abandonne peu à peu l'acide sulfurique lorsqu'on la chauffe progressivement jusqu'au rouge très-vif ; mais l'acide tantalique retient encore un peu d'acide sulfurique après une calcination longtemps prolongée ; on n'obtient l'acide tantalique pur qu'après avoir chauffé au rouge presque blanc.

On a préparé l'acide tantalique hydraté : il est blanc, gélatineux, insoluble dans l'eau ; mais il passe aisément à travers les pores du papier, lorsqu'on cherche à le recueillir sur un filtre peu de temps après l'avoir précipité. Il prend un peu plus de cohésion quand on le fait chauffer longtemps à 100 degrés ; on peut alors le recevoir en totalité sur un filtre ; on peut même le laver, sans que le liquide filtré devienne *louche*, pourvu qu'on emploie pour le lavage de l'eau chargée d'ammoniaque et d'un sel ammoniacal.

L'acide tantalique hydraté perd entièrement l'eau un peu au-dessus du rouge sombre. Lorsqu'il a été chauffé seulement à 100 degrés, il se dissout rapidement dans l'acide fluorhydrique, et plus lentement dans l'acide chlorhydrique ; il entre facilement en combinaison avec les alcalis caustiques ; il chasse l'acide carbonique des carbonates alcalins, pourvu qu'on opère avec des dissolutions concentrées, et à une température voisine de 100 degrés.

Il se combine avec la plus grande facilité avec l'acide sulfurique ; le composé est un peu soluble dans l'acide sulfurique quand il est obtenu à froid ; il est tout à fait insoluble, même en présence d'un excès d'acide sulfurique, quand on a fait chauffer pendant plusieurs heures à une température un peu supérieure à 100 degrés.

L'acide tantalique anhydre contient :

Tantale	88,49
Oxygène	11,51
	100,00

L'hydrate renferme :

Acide tantalique	88,50
Eau	11,50
	100,00

Ces nombres conduisent à représenter l'hydrate par la formule Ta^2O^5+3HO.

TANTALATES.

L'acide tantalique ne paraît jamais se comporter comme base, bien qu'il puisse se combiner avec plusieurs acides.

On l'obtient dissous dans l'acide chlorhydrique en traitant par cet acide, soit l'acide tantalique hydraté, soit un tantalate. La dissolution n'est pas très-stable; elle se trouble, comme celle de l'acide titanique obtenue dans les mêmes circonstances, lorsqu'on la chauffe pendant quelque temps jusqu'à l'ébullition. L'ammoniaque en précipite totalement l'acide tantalique à l'état de tantalate d'ammoniaque, assez nettement insoluble dans l'eau et dans l'ammoniaque. Le précipité passe en partie à travers les pores du papier lorsqu'on le lave avec de l'eau pure, surtout lorsqu'on cherche à le recueillir sur un filtre peu de temps après sa formation. Lorsqu'on a précipité par l'ammoniaque l'acide tantalique contenu dans une dissolution chlorhydrique, il faut avoir soin de faire chauffer longtemps à 100 degrés, et de ne laver le tantalate qu'avec de l'eau chargée de sel ammoniac.

La présence des acides et des matières organiques paraît avoir une grande influence sur la précipitation de l'acide tantalique par l'ammoniaque ; il reste presque toujours un peu d'acide tantalique dans la liqueur ammoniacale.

L'acide tantalique a pour l'acide sulfurique une très-grande affinité ; toutefois, on n'a pas encore énoncé de formule pour représenter la combinaison des deux acides ; on ne sait pas s'ils se combinent en une seule, ou bien en plusieurs proportions.

On peut obtenir de diverses manières une combinaison des

deux acides, parfaitement insoluble dans l'eau et dans les liqueurs acides, et en même temps susceptible d'être recueillie sur un filtre, et lavée avec de l'eau pure.

On traite l'acide tantalique hydraté par l'acide sulfurique un peu concentré (l'acide pur tel que le livrent les fabricants de produits chimiques, étendu d'environ trois fois son volume d'eau), on fait chauffer à près de 100 degrés pendant plusieurs heures; on laisse un peu refroidir; on ajoute beaucoup d'eau, et l'on porte à l'ébullition. La combinaison ainsi obtenue se rassemble bien au fond de la fiole ; elle se laisse filtrer et laver avec facilité.

En traitant de la même manière par l'acide sulfurique en grand excès un tantalate alcalin, on obtient encore une combinaison nettement insoluble des acides tantalique et sulfurique ; mais elle retient une certaine proportion d'alcali, même après des lavages prolongés. Pour achever la séparation de l'acide tantalique et de l'alcali, il faut traiter encore par l'acide sulfurique le premier précipité, après l'avoir lavé longtemps à l'eau bouillante.

On décompose plus complétement les tantalates alcalins, en faisant agir l'acide sulfurique par voie sèche, c'est-à-dire en chauffant au rouge dans un creuset de platine le tantalate proposé avec 8 ou 10 parties de bisulfate d'ammoniaque. En traitant la matière par l'eau bouillante, après refroidissement, on dissout à très-peu près la totalité de l'alcali à l'état de sulfate, on laisse insoluble l'acide tantalique combiné avec l'acide sulfurique, et ne retenant plus qu'une quantité négligeable d'alcali.

Pour l'analyse des tantalates naturels, on se sert fréquemment du bisulfate de potasse ; on chauffe jusqu'au rouge, pendant deux ou trois heures, le tantalate porphyrisé avec un excès très-grand, de 8 à 10 parties, de bisulfate ; on laisse refroidir et on traite par l'eau bouillante. L'acide tantalique reste en entier insoluble, combiné avec l'acide sulfurique; après des lavages prolongés, il ne retient qu'une proportion presque négligeable d'alcali.

L'acide tantalique se comporte avec les oxydes comme acide assez énergique, principalement par voie sèche. Les tantalates de potasse et de soude sont les seuls solubles dans l'eau, et encore n'est-il pas très-facile d'obtenir des dissolutions bien claires, surtout avec la soude. L'acide tantalique a une grande tendance à former des tantalates acides, insolubles ou très-peu solubles, res-

tant partiellement en suspension, et passant à travers les pores du papier, lorsqu'on cherche à les recueillir sur un filtre. De plus, les tantalates qui renferment une proportion suffisante d'alcalis, et qui sont en réalité solubles dans l'eau, ne se dissolvent qu'à peine dans les liqueurs chargées d'alcalis cautiques ou de carbonates alcalins. Ces propriétés permettent d'expliquer les faits qu'on observe lorsqu'on traite, par voie sèche, l'acide tantalique par les alcalis ou par leurs carbonates.

On chauffe au creuset d'argent l'acide tantalique avec 3 parties de potasse ; après refroidissement on traite par l'eau bouillante, en employant d'abord une petite quantité d'eau, et ensuite un volume considérable. Les premières parties du liquide sont parfaitement claires, mais elles ne contiennent que l'alcali, elles ne renferment pas d'acide tantalique. Lorsque la plus grande partie de l'alcali libre a été enlevée, la liqueur devient laiteuse, et on ne parvient pas à la rendre claire en la chauffant longtemps à l'ébullition. Il reste d'ailleurs au fond de la fiole une certaine quantité de tantalate acide, qui ne se dissout pas, et qui ne se met pas en suspension.

Si, au contraire, on fait fondre l'acide tantalique avec un grand excès de potasse, de 7 à 8 parties par exemple, on arrive assez facilement à dissoudre dans l'eau la totalité du tantalate qui s'est formé par voie sèche, et à obtenir une liqueur parfaitement claire. Il faut cependant qu'on ait l'attention d'enlever d'abord par une petite quantité d'eau la majeure partie de l'alcali libre, et de traiter ensuite la matière insoluble par un volume considérable d'eau bouillante.

Lorsqu'on emploie la soude au lieu de la potasse, on n'obtient jamais une dissolution claire ; la liqueur est toujours laiteuse, alors même qu'on a fait fondre l'acide tantalique avec un grand excès de soude, et qu'on a pris la précaution d'enlever par une petite quantité d'eau l'alcali resté libre après la fusion. C'est là un motif pour ne pas se servir de soude dans les analyses des minéraux qui contiennent du tantale.

L'acide tantalique, fondu au creuset de platine avec les carbonates de potasse ou de soude, expulse une partie de l'acide carbonique, et forme seulement des tantalates acides : ces composés sont presque insolubles dans les liqueurs chargées de carbonates alcalins ; ils se dissolvent incomplétement dans l'eau pure, en donnant

des liqueurs laiteuses. On ne peut obtenir que très-difficilement la dissolution complète de l'acide tantalique à l'état de tantalate de potasse, en se servant du carbonate : il faut pour cela répéter plusieurs fois la fusion avec le carbonate de potasse en grand excès, traiter ensuite par une quantité d'eau suffisante pour dissoudre seulement la majeure partie du carbonate non décomposé, et faire digérer longtemps le résidu de ce premier lavage dans un volume considérable d'eau chauffée à 100 degrés. Avec le carbonate de soude on n'arrive jamais à une dissolution claire de tantalate alcalin.

Ce sont là les réactions les plus importantes au point de vue des analyses ; les autres caractères des tantalates ne sont que fort rarement utilisés.

Les tantalates de potasse et de soude, en dissolution dans l'eau, sont décomposés partiellement par la plupart des sels ammoniacaux. La précipitation de l'acide tantalique est complète, si l'on fait chauffer pendant plusieurs heures à l'ébullition ; mais l'acide retient une certaine proportion d'alcali. Le précipité paraît être un mélange de tantalate d'ammoniaque et de tantalate acide de potasse ou de soude ; il est très-difficile à filtrer et à laver, car il passe aisément à travers les pores du papier.

L'acide carbonique décompose assez rapidement les tantalates alcalins en dissolution ; il enlève à l'acide tantalique une partie seulement de l'alcali ; le précipité qui se produit est du tantalate acide, dont l'insolubilité n'est pas bien nette, et dont la composition n'est pas parfaitement définie.

L'acide chlorhydrique et l'acide azotique, versés progressivement dans une dissolution de tantalate alcalin, précipitent d'abord l'acide tantalique à l'état d'hydrate ; le précipité se redissout ensuite, au moins partiellement, dans un excès d'acide : il se reforme quand on porte la liqueur à l'ébullition. La dissolution de l'acide tantalique dans les acides organiques, lorsqu'on parvient à l'effectuer, est notablement plus stable.

Lorsqu'on verse dans une dissolution claire de tantalate alcalin des liqueurs neutres contenant des sels de baryte, de strontiane, de chaux, d'oxyde de plomb, etc., on voit se former des précipités, généralement blancs, de tantalates, insolubles ou presque insolubles dans l'eau, solubles au moins en partie dans la plupart des acides. La formation de ces tantalates insolubles n'a pas en-

core été utilisée dans les analyses, et il ne nous paraît pas utile d'insister sur leurs caractères.

Chalumeau. — L'acide tantalique, chauffé seul, est inaltérable aux deux flammes; il n'éprouve pas de réduction appréciable même lorsqu'on le chauffe pendant longtemps sur le charbon.

Avec le borax, il entre facilement en fusion, et donne un verre transparent et incolore aux deux flammes. Le verre devient un peu opaque par le refroidissement, quand la proportion de l'acide tantalique est un peu grande.

Avec le sel de phosphore il se dissout rapidement, la perle est incolore et transparente; elle ne devient pas opaque par refroidissement.

Chauffé fortement avec la soude, l'acide tantalique produit un bouillonnement assez vif, ce qui provient de la formation d'un tantalate, avec volatilisation d'eau et d'acide carbonique; le sel produit ne se dissout pas dans l'alcali en excès; la perle obtenue est toujours opaque.

L'acide tantalique ne se colore pas en bleu ou en violet, lorsqu'on le chauffe au chalumeau après l'avoir imprégné d'azotate de cobalt.

§ 2. — Dosage du tantale.

Dans l'analyse des minéraux du tantale, on parvient à séparer l'acide tantalique des divers oxydes en utilisant l'insolubilité dans l'eau, et dans l'acide sulfurique étendu, du composé formé par l'acide tantalique avec l'acide sulfurique. Les minéraux sont généralement très-complexes, et on éprouve de grandes difficultés à obtenir à l'état de pureté suffisante la combinaison des deux acides. Lorsque ce résultat a été obtenu, on calcine longtemps au rouge vif, afin d'expulser l'acide sulfurique; on pèse l'acide tantalique, résidu fixe de la calcination.

Nous ne pourrons exposer les principales difficultés que présente le dosage qu'en indiquant la marche qu'il convient de suivre pour l'analyse; nous considérerons maintenant un seul cas particulier, la détermination de l'acide tantalique contenu dans une liqueur faiblement alcaline, à l'état de tantalate de potasse.

On verse dans la liqueur un certain excès d'acide sulfurique;

on fait chauffer à 100 degrés pendant plusieurs heures ; on lave ensuite à plusieurs reprises, par décantations et avec de l'eau bouillante, le précipité d'acide tantalique combiné avec l'acide sulfurique. On réussit assez bien à enlever, par des lavages prolongés, la totalité du sulfate de potasse, dont le précipité est imprégné au moment de sa formation. Il est, au contraire, impossible de dissoudre la totalité de l'alcali ; une petite portion de la potasse reste combinée avec l'acide tantalique, formant probablement un tantalate très-acide, qui résiste à l'action de l'acide sulfurique, à la température de 100 degrés.

Le précipité, bien lavé, est reçu sur un filtre, séché à 100 degrés, et séparé du papier : ce dernier est brûlé séparément ; les cendres et le précipité desséché sont ensuite chauffés jusqu'au rouge, dans un creuset de platine, avec 4 ou 5 parties de bisulfate d'ammoniaque. On laisse refroidir et on traite par l'eau bouillante; elle dissout la totalité de la potasse, et laisse insoluble le composé des deux acides sulfurique et tantalique. On reçoit de nouveau la partie insoluble sur un filtre, on achève le lavage, on sèche, on sépare du filtre, on brûle le papier à part, et enfin on calcine fortement le composé des deux acides, auquel on ajoute les cendres du papier.

La calcination demande quelques précautions spéciales : elle ne peut être faite sous le moufle, la température ne serait pas assez élevée pour expulser la totalité de l'acide sulfurique : il faut opérer dans un four de calcination très-profond, dans lequel le creuset puisse être porté au rouge très-vif.

Le creuset de platine, qui contient l'acide tantalique combiné avec l'acide sulfurique, est placé dans un creuset de terre, dont l'intérieur est garni avec de la magnésie, ou avec de l'alumine. On élève très-progressivement la chaleur jusqu'au rouge très-vif, et on entretient pendant une heure au moins le feu à son maximum d'intensité. On pèse, après refroidissement, soit l'acide tantalique seul, soit le creuset avec l'acide tantalique ; dans le second cas, il faut avoir pris d'avance le poids exact du creuset lui-même.

Quelques chimistes affirment qu'une seule calcination au rouge très-vif ne suffit pas pour enlever la totalité de l'acide sulfurique à l'acide tantalique ; ils conseillent de faire une seconde calcination, après avoir introduit dans le creuset de platine un morceau

de carbonate d'ammoniaque, séparé de l'acide tantalique par une feuille de platine. Nous avons déjà dit (2e vol.), en indiquant la marche à suivre pour amener les sulfates alcalins à l'état neutre, que l'emploi du carbonate d'ammoniaque, également préconisé dans ce cas, est sans utilité réelle. Le carbonate d'ammoniaque se volatilise à très-basse température, et l'atmosphère de ce carbonate, qu'on aurait pour but de maintenir dans le creuset, est promptement remplacée par les gaz en mouvement dans le fourneau. Pour l'acide tantalique, comme pour les sulfates alcalins, on doit compter sur la chaleur seule pour expulser l'acide sulfurique.

Après avoir pesé l'acide tantalique, on le soumet à une seconde calcination, en chauffant aussi longtemps, et plus fortement que la première fois. Lorsque le poids de l'acide n'a pas sensiblement diminué, on peut considérer comme exact le nombre donné par la première pesée : dans le cas contraire, il faut recommencer la calcination une troisième, ou même une quatrième fois, en chauffant toujours de plus en plus fortement, jusqu'à ce qu'on arrive à deux pesées successives, donnant des nombres égaux : c'est ce nombre qu'il convient d'adopter pour l'acide tantalique.

Observation. — On est fort embarrassé pour déterminer exactement l'acide tantalique, si la dissolution de tantalate contient en même temps de la silice ; en traitant la dissolution par l'acide sulfurique, on précipite la majeure partie, sinon la totalité de la silice, et on obtient ensuite, après calcination, l'acide silicique avec l'acide tantalique.

On a très-peu étudié jusqu'à présent les procédés de séparation des deux acides ; on a eu l'attention de ne soumettre à l'analyse que les échantillons de tantalates parfaitement exempts de quartz et de silicates. Cependant le cas d'un mélange intime de silicate et de tantalate pourrait se présenter ; il nous paraît utile de dire quelques mots sur les opérations qu'on pourrait faire pour évaluer, au moins approximativement, les deux acides.

En opérant comme nous venons de l'indiquer pour l'acide tantalique seul, on pèse ensemble les acides tantalique et silicique ; il y a lieu de rechercher si la liqueur sulfurique contient un peu de silice ; nous avons donné dans notre premier volume toutes les indications nécessaires pour cette partie des opérations.

Les deux acides, pesés ensemble, sont placés dans une cap-

sule de platine et traités par l'acide fluorhydrique et par l'acide sulfurique, absolument comme s'il s'agissait d'un silicate; la silice est entièrement expulsée, l'acide tantalique, combiné avec l'acide sulfurique, reste dans la capsule. On fait passer cet acide dans un creuset de platine, et on le soumet à une calcination très-prolongée, poussée jusqu'au rouge très-vif. On pèse l'acide tantalique, et on considère la perte de poids comme représentant la silice.

Cette évaluation par différence laisse beaucoup à désirer; on ne peut être certain de ne faire aucune perte d'acide tantalique dans le traitement par l'acide fluorhydrique et par l'acide sulfurique, dans l'évaporation à sec de la liqueur sulfurique, etc. On doit même hésiter à porter au tableau de l'analyse, sous la désignation de silice, une perte de poids très-faible, éprouvée par l'acide tantalique dans cette série d'opérations.

D'un autre côté, il est tellement difficile d'enlever à l'acide métallique la totalité de l'acide sulfurique, que la présence d'un peu de silice peut échapper aux recherches; l'acide tantalique pouvant retenir dans la seconde série de calcinations un peu plus d'acide sulfurique que dans la première, l'égalité des nombres obtenus dans les deux pesées n'est pas une preuve rigoureuse de l'absence de la silice.

Quelle que soit du reste l'incertitude de cette méthode, elle est la seule qu'on puisse employer dans l'état actuel de la science analytique.

§ 3. — Minéraux du tantale.

Les minéraux du tantale sont peu nombreux et assez rares; leur composition est assez complexe, et leur analyse est tellement difficile, qu'il est impossible de reconnaître à quel degré d'oxydation se trouve le métal; on admet généralement qu'il est à l'état d'acide tantalique combiné avec des oxydes divers, oxydes de fer et de manganèse, oxyde de cérium, yttria, zircone, chaux. Les tantalates sont mélangés d'une manière plus ou moins intime avec de l'oxyde d'étain, avec du wolfram, du fer titané, de la pechblende, de la cryolite, etc. — On peut quelquefois reconnaître le mélange des espèces minérales différentes, par

exemple celui de la cryolite dans la niobite du Groënland, grâce aux couleurs bien tranchées des deux minéraux.

Pour l'oxyde d'étain, le fer titané, la pechblende, qui présentent à peu près la même coloration que les tantalates, le mélange est difficile à constater, aussi bien par l'examen minéralogique que par la discussion des résultats analytiques.

TANTALITES. — COLUMBITES.

Le tantalite se présente en grains amorphes, ou en prismes tronqués sur les arêtes, d'une couleur presque noire et d'une faible dureté. Il possède l'éclat métallique à la cassure, mais la surface des grains est presque toujours terne; la poussière est brune; la densité, un peu variable, est comprise entre 7,1 et 7,96. Il est inattaquable par les acides; il est difficilement attaqué, par voie sèche, par les carbonates alcalins; il l'est, au contraire, complétement et assez facilement par les alcalis caustiques et par les bisulfates alcalins. On l'a trouvé disséminé dans les granites, en Finlande, à *Kimito* et à *Tamela;* il est presque toujours accompagné d'émeraude et d'oxyde d'étain. Nous citerons les résultats donnés par les analyses de quelques échantillons.

Acide tantalique.....	82,20.....	85,67.....	83,44.....	77,83
Protoxyde de fer.....	7,20.....	12,93.....	13,75.....	8,47
Protoxyde de manganèse.	7,40.....	1,61.....	1,12.....	4,89
Chaux.....	»	0,56.....	»	0,50
Oxyde de cuivre..... ..	»	»	»	0,24
Oxyde d'étain.....	0,60.....	0,80.....	»	6,81
	97,40.....	101,57.....	98,31.....	98,74

On connaît des tantalates de fer et de manganèse très-peu différents des tantalites, à *Broddbo* et à *Finbo* (près de Falhun, en Suède), à *Bodenmais* (en Bavière), dans l'Amérique du Nord, et dans un petit nombre d'autres localités; on les désigne sous le nom de *columbites*, bien que leur composition les rapproche beaucoup des tantalites.

Cette espèce minérale se présente en grains amorphes ou en cristaux prismatiques, tronqués sur les arêtes; ils sont presque noirs, d'une faible dureté; leur densité, peu variable, est de 6,00 à 6,20. Les columbites sont disséminées dans le granite, et presque toujours mélangées assez intimement avec de l'oxyde d'étain et

avec du wolfram; elles sont généralement accompagnées de topaze, d'albite et de quartz; nous citerons les analyses de deux échantillons.

	Columbite de Broddbo.	Id. de Finbo.
Acide tantalique	68,22	66,99
Protoxyde de fer	9,58	7,67
Protoxyde de manganèse	7,15	7,98
Chaux	1,19	2,40
Oxyde d'étain	8,26	16,75
Acide tungstique	6,19	»
	100,59	101,79

Dans les analyses des tantalites et des columbites, le fer et le manganèse ont été calculés à l'état de protoxydes, mais il est impossible de reconnaître d'une manière certaine à quel degré d'oxydation se trouvent les deux métaux.

YTTRO-TANTALITES.

Ces minéraux ont été signalés à *Ytterby*, à *Broddbo*, à *Finbo* (Suède), dans le granite graphique et dans le grès rouge; ce sont des tantalates d'yttria et de chaux, mélangés avec des proportions très-variables de wolfram et d'oxyde d'urane. Ils sont en grains ou en petites masses amorphes, ou plus rarement en cristaux prismatiques mal définis. Leur couleur est très-variable, du brun jaunâtre au noir; leur densité est comprise entre les nombres 5,39 et 5,88.

Ils sont inattaquables par les acides chlorhydrique et azotique; ils sont facilement attaqués par voie sèche par les alcalis caustiques et par les bisulfates alcalins. Presque tous les échantillons d'yttro-tantalites examinés jusqu'à présent contiennent un peu d'eau, mais sa proportion est trop faible pour qu'on puisse considérer ces minéraux comme des tantalates hydratés.

Voici les résultats numériques qui ont été donnés par les analyses de diverses variétés :

	Variété jaune.	Id. noire.	Id. brune.
Acide tantalique	60,12	57,00	51,82
Acide tungstique	1,04	8,25	2,50
Oxyde d'urane	6,62	0,50	1,11
Yttria	29,78	20,25	38,52
Chaux	0,50	6,25	3,26
Protoxyde de fer et de manganèse	1,16	3,50	0,55
Eau	»	3,90	1,60
	99,92	99,65	99,45

L'oxyde d'étain n'a pas encore été trouvé en proportion appréciable dans les yttro-tantalites.

FERGUSONITE.

Ce minéral a été rencontré seulement au Groënland, non loin du cap *Farewell*, dans une masse quartzeuse ; il se présente en petits grains cristallins, d'un brun noir et d'un éclat vitreux, offrant trois clivages distincts ; sa densité est de 5,84. Il est inattaquable aux acides ; il est aisément attaqué, par la voie sèche, par les alcalis et par les bisulfates.

On doit le considérer comme un tantalate d'yttria, d'oxyde de cérium et de zircone ; il contient, probablement à l'état de mélange, un peu d'oxyde d'étain. On n'a publié jusqu'ici qu'une seule analyse de ce minéral.

Acide tantalique	47,75
Yttria	41,91
Oxyde de cérium	4,68
Zircone	3,02
Oxyde d'étain	1,00
Oxyde d'urane	0,95
Oxyde de fer	0,34
	99,65

ANALYSE.

L'analyse de ces diverses espèces minérales est très-difficile ; elle ne peut donner, pour la plupart des corps contenus, que des nombres approchés. Nous ne l'exposerons pas ici dans tous ses détails, d'abord parce qu'il nous faudrait indiquer des procédés de séparation qui seront mieux à leur place dans les chapitres suivants, ensuite et principalement parce que l'analyse complète de ces minéraux très-rares n'offre aucun intérêt aux ingénieurs auxquels notre traité de docimasie est spécialement destiné. Nous nous occuperons seulement de la détermination de l'acide tantalique, dans un tantalate, renfermant en mélange intime de l'oxyde d'étain et du wolfram.

On attaque le minéral, réduit en poudre impalpable, par le bisulfate de potasse, au creuset de platine ; il faut employer de 18 à 20 grammes de bisulfate pour 2 grammes du tantalate. La fusion du sel acide donnant presque toujours lieu à des projections, il est prudent de chauffer d'abord le bisulfate tout seul

jusqu'à fusion tranquille ; on laisse refroidir, on met le tantalate à la surface de la matière fondue; on chauffe de nouveau, et très-lentement, jusqu'au rouge, en agitant de temps en temps avec la spatule, afin de mettre le minéral en suspension dans le réactif en fusion.

L'attaque est terminée lorsque le tantalate est entièrement dissous dans le bisulfate, lorsque la matière fondue que renferme le creuset est parfaitement limpide. On laisse refroidir et on traite par l'eau bouillante. L'eau dissout les sulfates, simples ou doubles, de tous les oxydes ; elle laisse insolubles : l'acide tantalique combiné avec l'acide sulfurique; l'oxyde d'étain; l'acide tungstique, et toujours une proportion assez notable d'oxydes de fer et de manganèse, dont les sulfates ne résistent pas à la chaleur rouge, même en présence d'un grand excès de bisulfate alcalin.

La partie insoluble, après avoir été lavée longtemps à l'eau bouillante, ne retient pas une quantité appréciable de potasse ; on la met en digestion dans du sulfhydrate d'ammoniaque, en agitant très-fréquemment. Sous l'action de ce réactif, prolongée pendant au moins vingt-quatre heures, l'oxyde d'étain et l'acide tungstique se dissolvent en formant des sulfosels ; les oxydes de fer et de manganèse passent à l'état de sulfures ; l'acide tantalique n'éprouve aucune altération ; il reste insoluble, combiné avec l'acide sulfurique, mélangé avec les sulfures de fer et de manganèse.

On reçoit sur un filtre l'acide tantalique impur, on le lave avec de l'eau jusqu'à ce qu'on ait à peu près enlevé la totalité du sulfhydrate; on traite ensuite l'acide tantalique, sur le filtre même, par l'acide chlorhydrique très-étendu, qui dissout les sulfures de fer et de manganèse; on lave de nouveau avec de l'eau, on sèche, et on calcine au rouge.

Lorsque l'acide tantalique est parfaitement blanc après cette calcination préalable, on peut admettre qu'il ne renferme plus que de l'acide sulfurique : il reste à le calciner fortement, pour expulser ce dernier acide, avec les précautions indiquées précédemment.

Si, au contraire, l'acide calciné jusqu'au rouge est coloré en brun plus ou moins rougeâtre, on est averti qu'il contient encore une certaine quantité des oxydes de fer et de manganèse; il faut achever de le purifier. A cet effet, on le fait chauffer au rouge sombre, au creuset de platine, avec 4 à 5 parties de bisulfate

d'ammoniaque. On traite, après refroidissement, par l'eau, par le sulfhydrate d'ammoniaque, puis de nouveau par l'eau et par l'acide chlorhydrique très-étendu. On arrive ordinairement à enlever, par ces opérations, les dernières traces d'oxydes métalliques; l'acide tantalique, fortement calciné, est tout à fait blanc. On le pèse, et on calcule la proportion d'acide que renferme le minéral.

Observations. — La détermination de l'acide tantalique ne peut pas être très-rigoureuse, car il est bien difficile de ne pas perdre un peu d'acide dans des opérations aussi nombreuses. Nous devons signaler en outre une cause d'incertitude dans le dosage. L'oxyde d'étain qui reste avec l'acide tantalique, après la fusion du minéral avec le bisulfate de potasse et les lavages à l'eau bouillante, n'est pas facilement transformé en sulfure par digestion prolongée dans le sulfhydrate d'ammoniaque; on n'est jamais certain de dissoudre la totalité de l'étain par ce réactif. L'acide tantalique, complétement débarrassé des oxydes de fer et de manganèse, peut contenir un peu d'oxyde d'étain; ce dernier, étant blanc, ne change en rien la couleur et l'aspect de l'acide tantalique; on ne s'aperçoit pas de sa présence.

Pour se mettre à l'abri de cette cause d'erreur, on doit opérer de la manière suivante: après avoir pesé l'acide tantalique, on le soumet à l'action de l'hydrogène sec et pur, à une température un peu supérieure au rouge sombre; on traite ensuite par l'acide chlorhydrique étendu, à une douce chaleur. L'étain métallique se dissout, et il est facile de constater sa présence dans la liqueur acide. Dans ce cas, on doit peser de nouveau l'acide tantalique indissous par l'acide chlorhydrique, après l'avoir lavé, séché et calciné. Le résultat obtenu n'est pas toujours plus exact, parce qu'on est exposé à perdre un peu d'acide tantalique dans cette nouvelle série d'opérations, mais au moins on sait dans quel sens est l'erreur commise dans la détermination de l'acide tantalique.

CHAPITRE VI.

TITANE. $Ti = 303,66$.

On ne sait pas encore si on est parvenu à obtenir le titane métallique à l'état de pureté. Longtemps on a considéré comme renfermant le titane pur les cristaux rouges de certains laitiers des hauts fourneaux : ces cristaux se trouvent parfois en abondance dans les laitiers lorsqu'on fond des minerais titanifères. Dernièrement un chimiste éminent a démontré que ces cristaux contiennent du carbone et de l'azote.

Au laboratoire, on a cherché à préparer le titane métallique par des procédés très-divers.

En chauffant au creuset brasqué un mélange intime d'acide titanique et de charbon, on obtient des grains rouges qui se rapprochent beaucoup, par leur aspect et par leurs propriétés, des cristaux contenus dans les laitiers des hauts fourneaux ; ils contiennent très-probablement aussi le titane combiné avec le carbone et avec l'azote.

En décomposant par la chaleur, dans une atmosphère de gaz ammoniac, le chlorure de titane ammoniacal, on obtient le métal en pellicules rouges, très-minces, un peu transparentes ; mais on ne peut pas être assuré de la pureté du métal ; d'après le mode de préparation, il peut retenir une petite quantité d'azote.

Enfin, la décomposition du chlorure ammoniacal par le sodium donne le titane sous forme d'une poudre noire, dont les propriétés diffèrent beaucoup de celles que possèdent les cristaux rouges des laitiers ; mais la pureté du métal est encore fort douteuse.

Les cristaux rouges sont très-durs, ils rayent le quartz ; ils sont en même temps très-fragiles, et peuvent être pulvérisés dans un mortier ; ils sont inaltérables par la plupart des agents de la voie humide ; l'eau régale fluorhydrique seule les dissout avec facilité. Chauffés au rouge au contact de l'air, ils s'oxydent lentement, et seulement à leur surface ; ils sont attaqués par voie

sèche par un mélange d'azotate de potasse, d'alcalis caustiques, de carbonates ou de borates alcalins ; la rapidité de l'attaque dépend principalement du degré de finesse auquel la matière métallique a été amenée par pulvérisation.

Le titane très-divisé, préparé dans les laboratoires, est bien plus facilement oxydable à l'air, il se dissout assez rapidement dans l'acide azotique, dans l'eau régale, dans l'acide fluorhydrique. Le chlore le fait entièrement passer à l'état de chlorure, à une température peu élevée, tandis que ce métalloïde n'agit énergiquement sur les cristaux qu'au rouge sombre.

Le titane forme avec l'oxygène plusieurs combinaisons, dont une seule a été bien étudiée, c'est l'acide titanique ; sa composition est représentée par la formule TiO^2.

Il existe très-probablement un protoxyde TiO, mais il n'a pas encore été isolé. On obtient assez facilement, par la réduction partielle de l'acide titanique dissous dans les acides chlorhydrique et sulfurique, des liqueurs bleues ou violettes qui renferment le titane à un degré d'oxydation inférieur à celui de l'acide titanique. On peut même obtenir, par voie sèche et par voie humide, des combinaisons du titane et de l'oxygène, anhydres ou hydratées, contenant moins d'oxygène que l'acide titanique. Ces composés doivent être considérés comme des titanates de protoxyde de titane ; ils sont analogues aux oxydes intermédiaires du tungstène et du molybdène.

Le titane ne forme qu'un seul sulfure, dont la composition est représentée par la formule TiS^2 : on l'obtient en faisant agir, au rouge, le sulfure de carbone sur l'acide titanique, ou bien en fondant à plusieurs reprises l'acide titanique avec les persulfures alcalins. Le sulfure ne se forme jamais par voie humide.

Le sulfure, préparé par voie sèche, est insoluble dans l'eau et dans les sulfures alcalins ; il est inattaquable par les acides non oxydants, au moins lorsqu'ils sont étendus d'eau ; il est, au contraire, attaqué facilement par l'acide azotique et par l'eau régale.

Le chlore agit plus ou moins rapidement sur le titane métallique, à l'aide de la chaleur, et produit le chlorure $TiCl^2$; on obtient le même composé en faisant arriver un courant de chlore bien desséché sur un mélange intime d'acide titanique et de charbon.

Le chlorure est liquide, incolore, très-volatil ; mis en présence

de l'eau, il se décompose immédiatement en acides chlorhydrique et titanique ; l'acide titanique se dépose à peu près en totalité, ou bien il reste en dissolution, suivant les conditions dans lesquelles on fait agir l'eau sur le chlorure. On obtient une dissolution claire de l'acide titanique dans l'acide chlorhydrique, lorsqu'on fait arriver lentement le chlorure de titane en vapeurs dans l'eau fortement acidifiée par l'acide chlorhydrique. L'acide titanique se dépose presque en totalité quand on fait passer dans de l'eau pure un courant un peu rapide de chlorure.

Le chlorure de titane absorbe le gaz ammoniac sec, et produit un composé solide, pulvérulent, d'un beau rouge brun. Les analyses qui ont été faites de cette combinaison n'ont pas donné des nombres concordants ; quelques chimistes admettent 1 équivalent de gaz ammoniac pour 1 équivalent de chlorure de titane ; d'autres chimistes indiquent 2 équivalents de gaz ammoniac ; peut-être les deux corps peuvent-ils se combiner dans plusieurs proportions.

Les caractères les plus importants du chlorure ammoniacal sont les suivants : chauffé à l'abri du contact de l'air avec le potassium, ou avec le sodium, il est complétement décomposé ; le métal alcalin s'empare du chlore, l'ammoniaque est expulsée ; le titane, amené à l'état métallique, reste en suspension dans le chlorure alcalin fondu. Le chlorure ammoniacal est entièrement décomposé lorsqu'on le chauffe au rouge dans une atmosphère de gaz ammoniac ; le seul produit fixe de la calcination est le titane métallique, qui se moule en feuilles très-minces sur les parois du vase.

Le titane paraît se comporter avec le fluor à peu près comme le silicium ; le fluorure $TiFl^2$ peut être préparé par voie sèche et par voie humide.

En chauffant dans une cornue de platine un mélange intime de spath fluor et d'acide titanique avec de l'acide sulfurique monohydraté en excès, on obtient le fluorure en vapeurs incolores, produisant des fumées blanches, intenses, au contact de l'air humide ; elles se condensent aisément dans un appareil bien desséché, et convenablement refroidi, en un liquide incolore, analogue au chlorure.

Ce liquide, mis en présence de l'eau, se décompose à peu près comme le fluorure de silicium ; il se forme un dépôt qui est principalement composé d'acide titanique, mais qui renferme encore

du fluor; dans la dissolution se trouve un acide assez énergique; en le saturant par les bases fortes, on obtient des sels assez bien définis, qui peuvent être considérés comme des fluorures doubles du titane et des autres métaux.

L'acide fluorhydrique, alors même qu'il est assez étendu, dissout facilement l'acide titanique hydraté; la dissolution, soumise à une évaporation très-lente, donne des cristaux, dont on ne connaît pas la composition exacte; lorsqu'on les met en présence de l'eau, ils se comportent comme le fluorure préparé par voie sèche.

Le titane ne paraît avoir qu'une très-faible affinité pour le phosphore et pour l'arsenic; on n'a pas encore réussi à le combiner, en proportion un peu grande, avec d'autres métaux.

§ 1. — Combinaisons du titane avec l'oxygène.

La seule combinaison bien définie est l'acide titanique TiO^2; on a préparé, par voie sèche et par voie humide, des composés moins oxygénés; mais leurs propriétés sont assez peu connues, et leur composition n'a pas encore été déterminée. Nous dirons d'abord quelques mots sur ces oxydes inférieurs, nous insisterons principalement sur l'acide titanique.

Oxydes inférieurs. — On obtient un oxyde presque noir, pulvérulent ou en petits grains cristallins, en chauffant au creuset brasqué l'acide titanique, ou bien un mélange d'acide titanique avec moitié de son poids de carbonate alcalin; dans le second cas, il faut traiter la matière retirée du creuset successivement par l'eau et par l'acide chlorhydrique. L'oxyde ainsi obtenu est inaltérable à l'air à la température ordinaire; au rouge, il absorbe l'oxygène et passe lentement à l'état d'acide titanique. Il est insoluble dans l'eau et dans l'acide chlorhydrique étendu; il se dissout dans l'acide sulfurique concentré, la dissolution est violette, elle absorbe l'oxygène avec rapidité, et perd sa couleur à mesure que l'oxyde de titane se transforme en acide titanique.

On obtient par voie humide un hydrate violet en faisant agir, à l'abri du contact de l'air, un métal tel que le fer ou le zinc sur

la dissolution chlorhydrique ou sulfurique de l'acide titanique. La dissolution devient d'abord violette, ensuite bleue ; enfin, elle laisse déposer un oxyde hydraté, d'une couleur violette plus ou moins foncée. Cet hydrate s'altère à l'air avec tant de rapidité, qu'il est impossible de le dessécher ; il se dissout avec facilité dans l'acide chlorhydrique et dans l'acide sulfurique. Les dissolutions sont violettes ; elles ont pour l'oxygène une affinité presque aussi grande que celle du protochlorure d'étain dissous dans l'acide chlorhydrique. L'acide azotique les décolore presque instantanément. Les alcalis et l'ammoniaque, ajoutés peu à peu, les rendent d'abord d'un très-beau bleu, en saturant une partie de l'acide libre ; ils produisent ensuite des précipités d'un bleu violacé qui absorbent l'oxygène de l'air, et deviennent blancs en très-peu de temps.

ACIDE TITANIQUE. TiO^2.

L'acide titanique calciné est blanc, pulvérulent, infusible ; il devient jaune lorsqu'on le chauffe jusqu'au rouge, mais il perd peu à peu cette coloration à mesure qu'il se refroidit. Il est insoluble dans l'eau et dans les acides, à l'exception de l'acide sulfurique. La dissolution dans cet acide exige quelques précautions spéciales.

On fait chauffer à 100 degrés environ, et pendant plusieurs heures, l'acide titanique dans de l'acide sulfurique assez concentré (l'acide monohydraté étendu d'un volume d'eau égal au sien). On laisse refroidir, et on fait passer lentement le liquide acide et la matière indissoute dans une fiole contenant un volume d'eau relativement très-grand ; on agite continuellement de manière à éviter une élévation trop forte de la température par suite de la combinaison de l'acide sulfurique avec l'eau. On obtient ainsi une dissolution bien claire de l'acide titanique dans l'acide sulfurique.

L'acide titanique fortement calciné est insoluble dans les liqueurs alcalines un peu étendues ; il ne se dissout pas complétement dans une dissolution concentrée de potasse chauffée jusqu'à 100 degrés. Par voie sèche, au contraire, il entre aisément en combinaison avec les alcalis caustiques, il chasse l'acide carbonique des carbonates alcalins. Il est également attaqué par les bisulfates d'ammoniaque et de potasse ; lorsque, après avoir chauffé

l'acide titanique avec ces réactifs au rouge sombre, ou même au rouge vif, on met la matière en présence d'une grande quantité d'eau froide, l'acide titanique se dissout en totalité.

L'acide titanique forme avec l'eau un hydrate blanc, très-volumineux et gélatineux au moment où il vient d'être précipité; il est insoluble dans l'eau, mais il reste assez longtemps en suspension, et passe à travers les pores du papier lorsqu'on cherche à le recueillir sur un filtre. Il se dépose plus rapidement dans les liqueurs chargées de divers sels, notamment de sel ammoniac; on peut même, avec quelques précautions, le recueillir en totalité sur un filtre, et le laver assez longtemps, pourvu qu'on se serve pour le lavage d'une dissolution un peu concentrée de sel ammoniac.

Chauffé longtemps à l'ébullition dans l'eau pure, l'acide titanique hydraté devient un peu moins gélatineux, mais il ne prend pas assez de cohésion pour être reçu facilement sur un filtre, et pour être lavé avec de l'eau pure.

L'hydrate encore humide se dissout avec facilité dans la plupart des acides, dans les liqueurs alcalines, dans les dissolutions des carbonates alcalins, et dans le carbonate d'ammoniaque. Il est insoluble dans l'acide sulfureux et dans l'acide acétique étendu, alors même que l'acide titanique a été précipité à froid, et qu'il a été lavé seulement par décantations, avec de l'eau froide.

L'hydrate se contracte beaucoup par dessiccation, et se rassemble comme l'alumine en petites masses irrégulières, qui acquièrent lentement une assez grande dureté; il perd en même temps en partie sa solubilité dans les acides et dans les dissolutions alcalines; il cesse de pouvoir se dissoudre dans les carbonates alcalins et dans le carbonate d'ammoniaque.

Si on chauffe progressivement jusqu'au rouge sombre l'acide titanique desséché, et si on étudie les variations qu'éprouve sa solubilité dans les acides, on constate que cette solubilité devient de plus en plus faible; l'acide chauffé un peu au-dessus de 100 degrés ne se dissout pas entièrement dans l'acide chlorhydrique concentré; le même acide dissout à peine des traces d'acide titanique chauffé au rouge sombre.

L'acide titanique ne perd toute son eau de combinaison qu'au rouge, et paraît éprouver un changement d'état moléculaire, car il devient un instant incandescent au moment où les dernières

parties de l'eau de combinaison sont expulsées. Il est alors complétement insoluble dans l'acide chlorhydrique, et ne peut plus entrer en combinaison, par voie humide, qu'avec l'acide sulfurique.

L'acide titanique contient :

Titane	60,29
Oxygène	39,71
	100,00

COMBINAISONS SALINES FORMÉES PAR L'ACIDE TITANIQUE.

L'acide titanique se dissout dans un certain nombre d'acides ; il a même une grande affinité pour l'acide sulfurique, mais les composés ne présentent aucun des caractères des sels. Avec les bases un peu fortes, l'acide titanique se comporte comme acide, et forme des sels assez bien définis.

Nous exposerons séparément les propriétés principales des dissolutions acides contenant l'acide titanique, et les caractères les plus marquants des titanates.

DISSOLUTIONS ACIDES.

Les dissolutions de l'acide titanique dans les acides organiques sont en général assez stables ; elles ne se troublent pas lorsqu'on les étend d'eau ; on peut même les faire chauffer pendant quelque temps à l'ébullition sans déterminer la précipitation de l'acide titanique. Les dissolutions dans les acides minéraux sont moins stables ; elles deviennent laiteuses lorsqu'on les étend d'eau ; elles laissent déposer à peu près la totalité de l'acide titanique lorsqu'on les porte à l'ébullition.

Ces caractères présentent de grandes variations, suivant la nature et l'excès de l'acide minéral, suivant le degré d'extension des liqueurs. Ainsi, la dissolution chlorhydrique ne peut rester claire que si elle contient un assez grand excès d'acide chlorhydrique ; l'acide titanique s'en sépare presque en totalité lorsqu'on le chauffe pendant plusieurs heures à 100 degrés, alors même que la liqueur est très-acide et peu étendue. La dissolution dans l'acide sulfurique reste claire lorsqu'on l'étend de beaucoup d'eau ; elle se trouble par l'ébullition prolongée seulement lorsqu'elle renferme très-peu d'acide sulfurique, et, dans ce cas, il

faut faire chauffer très-longtemps pour obtenir la séparation à peu près complète de l'acide titanique.

La présence de l'acide tartrique, et généralement des matières organiques, empêche les dissolutions acides de se troubler lorsqu'on les étend d'eau, et de laisser déposer l'acide titanique lorsqu'on les chauffe jusqu'à 100 degrés. Il ne faut cependant pas trop compter sur l'acide tartrique, ou sur les autres matières organiques, pour empêcher d'une manière absolue la précipitation de l'acide titanique dans des liqueurs étendues, lorsqu'elles doivent être chauffées pendant longtemps à l'ébullition.

L'acide titanique, séparé de ses dissolutions dans les acides par une ébullition prolongée, reste longtemps en suspension; il ne se dépose nettement que par addition de sel ammoniac à la liqueur : après l'avoir reçu sur un filtre, on ne parvient à le laver qu'avec de l'eau chargée de sel ammoniac. L'acide titanique entraîne, en outre, dans sa précipitation une proportion appréciable de toutes les bases et de tous les acides qui se trouvent dans la dissolution. Presque toujours la séparation de l'acide titanique est incomplète, une quantité plus ou moins notable de cet acide reste dans la dissolution. D'après cela, il faut éviter autant que possible, dans les analyses, de précipiter l'acide titanique des liqueurs acides par une ébullition prolongée.

En évaporant à sec la dissolution de l'acide titanique dans l'acide azotique, et en traitant le résidu par le même acide très-étendu d'eau, on laisse l'acide titanique assez nettement insoluble. Cet acide peut être reçu sur un filtre et lavé, pourvu qu'on ait soin d'ajouter du sel ammoniac à la liqueur azotique et à l'eau qui est employée pour le lavage : dans ces conditions, l'acide titanique se comporte à peu près comme la silice. Il ne faudrait pas appliquer ce procédé à une dissolution contenant de l'acide chlorhydrique; on perdrait une fraction appréciable de l'acide titanique, entraîné par les vapeurs acides pendant l'évaporation.

Lorsqu'on verse peu à peu une dissolution de potasse dans une liqueur acide contenant de l'acide titanique, il se forme un précipité blanc, gélatineux, difficile à filtrer ; il contient l'acide titanique combiné avec une petite quantité d'alcali : le précipité se redissout très-difficilement dans un excès de réactif. La soude se comporte comme la potasse. Dans ces conditions d'ex-

périences, il paraît se former d'abord un titanate acide, à peine soluble, auquel l'alcali en excès n'enlève ensuite que progressivement une partie de l'acide titanique.

Les carbonates alcalins agissent un peu différemment ; ils produisent encore des précipités d'acide titanique, retenant en combinaison une certaine proportion d'alcali ; mais les précipités ne se dissolvent jamais complétement dans un excès de réactif.

L'ammoniaque précipite complétement l'acide titanique de ses dissolutions dans les acides, aussi bien à froid qu'à la température de l'ébullition : le précipité est un peu floconneux, gélatineux, et ressemble beaucoup à celui que l'ammoniaque produit dans les sels d'alumine. Comme ce précipité ne peut être recueilli sur un filtre et lavé qu'en présence de sels ammoniacaux, il est impossible de démontrer s'il contient de l'ammoniaque combiné avec l'acide titanique.

Le sulfhydrate d'ammoniaque agit absolument comme l'ammoniaque et produit la précipitation complète de l'acide titanique.

Avec le carbonate d'ammoniaque à froid, la précipitation est moins complète ; un grand excès de réactif dissout un peu d'acide titanique : lorsqu'on fait chauffer longtemps à 100 degrés, l'acide titanique est entièrement précipité.

L'acide gallique produit des précipités volumineux, très-gélatineux, d'un rouge de sang, dans les liqueurs acides un peu étendues qui renferment seulement de l'acide titanique et des acides minéraux. La coloration des précipités varie entre des limites très-étendues avec le degré d'extension des liqueurs et avec la nature des acides contenus. En présence de l'acide tartrique et de plusieurs autres matières organiques, les précipités produits par l'acide gallique ont une couleur orangée ; leur coloration est presque verte lorsque les liqueurs renferment des sels ammoniacaux.

L'étain, le fer, le zinc, plongés dans une dissolution chlorhydrique ou sulfurique un peu étendue, agissent rapidement comme réductifs sur l'acide titanique ; la liqueur devient violette et ensuite bleue ; il se produit au bout d'un certain temps un précipité violacé, très-altérable à l'air, rapidement soluble dans les acides.

TITANATES.

L'acide titanique hydraté, non desséché, se comporte par voie humide comme un acide très-faible. Il peut se dissoudre dans les liqueurs alcalines concentrées. On peut même l'obtenir en dissolution claire dans les carbonates alcalins, en versant peu à peu cet hydrate, délayé dans l'eau, dans une liqueur concentrée contenant un grand excès de carbonate de soude ou de potasse. Cependant, en présence des dissolutions des alcalis caustiques et des carbonates alcalins, l'acide titanique hydraté a une grande tendance à produire des sels acides peu solubles : on ne dissout facilement qu'une partie de l'acide titanique. Après dessiccation à 100 degrés, l'acide titanique hydraté se combine encore par voie humide avec les alcalis, mais il ne forme pas de composés facilement solubles.

Au contraire, l'acide titanique se comporte comme acide assez énergique à la chaleur rouge : chauffé pendant une demi-heure avec 3 parties de potasse, ou bien avec 5 parties de carbonates alcalins, il produit des titanates entièrement solubles dans l'eau.

On admet que l'acide titanique peut former avec les alcalis plusieurs séries de sels ; les titanates neutres sont représentés par la formule $TiO^2 + RO$: on ne peut assigner aucune formule certaine aux titanates qui renferment une plus forte proportion d'acide.

Les titanates neutres de potasse et de soude sont solubles dans l'eau et dans les liqueurs alcalines : les dissolutions se troublent, et laissent déposer une partie de l'acide, lorsqu'on y fait passer un courant un peu rapide d'acide carbonique ou d'hydrogène sulfuré. La précipitation de l'acide titanique est difficilement complète, et le précipité retient en combinaison une proportion fort notable d'alcali ; on doit le considérer comme un titanate acide, seulement peu soluble dans l'eau.

Les acides forts, tels que l'acide chlorhydrique, l'acide sulfurique, etc., versés peu à peu dans la dissolution d'un titanate alcalin, produisent d'abord un précipité blanc qui paraît être un titanate acide ; il se redissout très-aisément dans un excès d'acide.

On a quelquefois à examiner des liqueurs alcalines qui contiennent à la fois des silicates et des titanates alcalins : ces dissolutions sont peu stables ; elles laissent déposer une partie de la si-

lice et de l'acide titanique, soit spontanément au bout d'un certain temps, soit de suite lorsqu'on les étend de beaucoup d'eau : les deux acides retiennent une certaine quantité d'alcali en combinaison, ce qui a porté plusieurs chimistes à les considérer comme des *silicotitanates ;* mais il est impossible de leur assigner une formule, et leur composition ne paraît pas être constante.

Lorsqu'on fond un titanate, mélangé de quartz ou de silicates, soit au creuset de platine avec un grand excès de carbonate de soude, soit au creuset d'argent avec de la potasse caustique, il se forme certainement du silicate et du titanate alcalins, composés qui seraient entièrement solubles dans l'eau s'ils ne se trouvaient pas ensemble dans la matière fondue. En traitant cette matière par une très-grande quantité d'eau, on ne parvient à dissoudre qu'une fraction de la silice et de l'acide titanique ; la plus grande partie de ces deux acides reste insoluble; ils sont, dans la matière que l'eau ne dissout pas, combinés avec les alcalis et avec les oxydes que renferme le titanate mis en expérience.

[illegible]aite par l'acide azotique un titanate alcalin, on peut arriv[illegible] la séparation approximative de l'acide et de la base en opérant comme pour les silicates, c'est-à-dire en évaporant à siccité, et en traitant le résidu par l'acide azotique faible. Cependant la séparation est encore moins nette que dans le cas des silicates : l'acide titanique indissous retient toujours un peu d'alcali, et la liqueur azotique contient un peu d'acide titanique.

Lorsqu'on traite de la même manière un silicotitanate, en ayant soin de chauffer à 97 ou 98 degrés seulement le résidu de l'évaporation à sec, l'acide titanique reste à très-peu près complétement insoluble dans l'acide azotique étendu ; mais la partie insoluble, silice et acide titanique, retient une quantité appréciable d'alcali. Pour obtenir les deux acides parfaitement exempts de potasse ou de soude, il faut les traiter une seconde fois par l'acide azotique, évaporer à sec, et traiter le résidu par l'acide azotique étendu. Les acides silicique et titanique ainsi traités restent pulvérulents quand on les calcine au rouge : il n'y a pas combinaison des deux acides pendant la calcination ; en les traitant, après refroidissement, par l'acide sulfurique, on arrive à dissoudre l'acide titanique à peu près aussi facilement que s'il n'était pas accompagné de silice.

Les titanates neutres alcalins ne sont jamais obtenus seuls en

dissolution dans l'eau : les liqueurs contiennent toujours des alcalis ou des carbonates alcalins ; il n'y a donc pas lieu d'examiner les réactions qui se passent lorsqu'on verse différents sels dans ces dissolutions.

En général, les sels de baryte, de chaux, etc., employés en excès suffisant, déterminent la précipitation complète de l'acide titanique à l'état de titanates de baryte, de chaux, etc. Plusieurs de ces composés ont été préparés à l'état de pureté pour des recherches scientifiques, et leurs propriétés principales ont pu être étudiées.

Les titanates, préparés par voie humide, sont presque tous insolubles dans l'eau, et solubles dans les acides étendus. Ils sont décomposés à peu près complétement, par voie sèche, par les alcalis caustiques et par les carbonates alcalins ; mais en traitant par l'eau, après la fusion avec les réactifs alcalins, on ne dissout généralement qu'une partie de l'acide titanique ; les oxydes ou les carbonates insolubles en retiennent presque toujours une quantité appréciable. La même observation est applicable aux titanates naturels : la fusion avec les alcalis ou avec les carbonates alcalins ne peut avoir d'autre effet utile que de rendre l'acide titanique entièrement soluble dans les acides.

Lorsque, après avoir traité par l'acide azotique un titanate artificiel insoluble dans l'eau, on évapore la liqueur à sec, et lorsqu'on reprend par l'acide azotique étendu, chauffé jusqu'à 100 degrés, on arrive à séparer assez nettement l'acide titanique de la base ; l'acide reste indissous et à très-peu près pur : on peut le recueillir sur un filtre, et le laver en employant de l'eau chargée de sel ammoniac.

Chalumeau. — L'acide titanique présente au chalumeau des caractères assez tranchés.

Chauffé seul sur le charbon, à la flamme extérieure, il devient jaune et conserve cette couleur tant qu'il est chaud : par refroidissement il devient blanc. A la flamme intérieure, il devient gris au contact du charbon ; mais la réduction est seulement partielle, et, de plus, elle n'a lieu que si on chauffe très-longtemps.

Avec le borax et avec le sel de phosphore, à la flamme extérieure, l'acide titanique donne des verres colorés en jaune plus ou moins foncé, devenant blancs par refroidissement ; les perles

sont opaques lorsque la proportion de l'acide titanique est un peu grande. Chauffés à la flamme intérieure, ces verres deviennent d'un très-beau bleu violacé; ils conservent cette couleur pendant le refroidissement. En présence d'un peu d'oxyde de fer, et à la flamme intérieure, on obtient des verres d'un rouge de sang très-foncé.

Lorsque, après avoir fondu l'acide titanique avec le borax ou avec le sel de phosphore, à la flamme oxydante, on introduit dans la matière en fusion un petit globule d'étain métallique, les verres deviennent d'un très-beau bleu dès qu'on chauffe à la flamme intérieure. Si l'acide titanique contient en même temps de l'oxyde de fer et de l'oxyde d'étain, les caractères au chalumeau sont ceux de l'acide titanique pur.

L'acide titanique, chauffé avec la soude sur le charbon et à la flamme extérieure, se dissout rapidement dans l'alcali en fusion, en produisant une vive effervescence ; le verre est transparent, incolore ou jaunâtre, suivant la proportion de l'acide titanique ; il cristallise par refroidissement, et devient incandescent au moment où il se solidifie.

§ 2. — Dosage du titane.

Il serait utile, dans un petit nombre de cas spéciaux, de déterminer à quel degré d'oxydation se trouve le titane dans un minéral, dans une dissolution acide, ou dans un précipité. Les procédés qui ont été proposés jusqu'à présent ne peuvent donner aucune approximation, et il ne nous paraît pas utile de les décrire. Nous nous occuperons seulement de l'acide titanique.

Considérons d'abord un cas très-simple, celui d'une dissolution chlorhydrique contenant seulement de l'acide titanique et des alcalis.

Acide titanique et alcalis. — La dissolution doit être fortement acide et très-étendue d'eau ; on verse de l'ammoniaque en grand excès, on fait chauffer à près de 100 degrés, jusqu'à ce que la liqueur n'ait plus qu'une odeur très-faible d'ammoniaque. L'acide titanique est entièrement précipité; il se dépose assez nettement par le refroidissement, grâce à la pro-

portion très-forte de sel ammoniac que contient la liqueur. On le lave par décantations, à plusieurs reprises, en employant de l'eau chargée de sel ammoniac et d'un peu d'ammoniaque, et en chauffant chaque fois jusqu'à 100 degrés pendant quelques heures. Lorsqu'on pense avoir enlevé à l'acide titanique à peu près la totalité des sels alcalins dont il est imprégné au moment de sa précipitation, on reçoit l'acide sur un filtre, et on achève le lavage avec une dissolution un peu concentrée de sel ammoniac.

On sèche à 100 degrés, on sépare le mieux possible l'acide titanique du papier et on brûle ce dernier; les cendres et l'acide sont placés dans un creuset de platine muni de son couvercle (ou dans une capsule fermée par une feuille de platine); le creuset est introduit sous le moufle et poussé très-lentement jusqu'au fond. Il est essentiel de chauffer l'acide titanique avec une très-grande lenteur, afin que le sel ammoniac dont il est imprégné puisse se volatiliser peu à peu, sans entraîner une partie de l'acide en dehors du creuset : le moufle convient très-bien pour cette élévation progressive de la température, qu'il serait difficile de régler convenablement dans un four de calcination.

La calcination doit être terminée au rouge très-vif : l'acide titanique est pesé de suite après refroidissement; il est même convenable de ne pas le sortir du creuset pour le peser, parce que l'acide fortement calciné est pulvérulent et assez hygrométrique ; au contact de l'air humide, il absorbe une certaine quantité d'eau dans un temps très-court.

Il est très-rarement utile de faire la détermination des alcalis ; dans le cas où elle est indispensable, on doit réunir toutes les liqueurs ammoniacales, évaporer à siccité, calciner très-lentement le résidu pour expulser le sel ammoniac, peser le chlorure alcalin, seul résidu fixe de la calcination, et enfin faire la séparation de la potasse et de la soude. Le dosage des alcalis est assez inexact; la liqueur chlorhydrique qui les contient est très-étendue; elle renferme une énorme proportion de sel ammoniac; une fraction très-notable des chlorures alcalins est entraînée par les vapeurs d'eau et de sel ammoniac, pendant l'évaporation à sec et pendant la calcination.

Acide titanique et silice. — Plusieurs espèces minérales du titane contiennent du quartz ou des silicates; pour les minéraux

qui contiennent seulement du quartz, le dosage de l'acide titanique ne présente pas de difficultés spéciales, et nous indiquerons dans le paragraphe suivant de quelle manière il convient de procéder. Il n'en est pas de même pour les minéraux qui contiennent des titanates et des silicates ; il est indispensable de faire la séparation de la silice et de l'acide titanique : nous allons examiner maintenant cette séparation.

Le minéral, réduit en poudre impalpable, est mélangé intimement avec 3 parties de carbonate de soude : le mélange est chauffé au creuset de platine jusqu'à fusion parfaite, et maintenu encet état pendant au moins une demi-heure. Après avoir séparé la matière fondue du creuset, on la traite par l'acide azotique étendu, et on opère comme s'il s'agissait d'un silicate ; on évapore à sec, on chauffe le résidu pendant vingt-quatre heures à une température un peu inférieure à 100 degrés ; on reprend par l'acide azotique étendu, en chauffant à l'ébullition. La partie insoluble est lavée longtemps à l'eau bouillante, puis traitée une seconde fois par l'acide azotique ; on répète l'évaporation à sec et la reprise par l'acide azotique.

Les deux liqueurs acides contiennent un peu d'acide titanique ; mais on est presque toujours obligé de négliger cette fraction de l'acide. Les deux évaporations à siccité ne suffisent pas dans tous les cas pour produire la séparation nette de la silice et de l'acide titanique d'avec les oxydes. Ainsi, lorsqu'on analyse des minéraux du titane qui contiennent une proportion un peu forte d'oxyde de fer, ce qui se présente fréquemment, la silice et l'acide titanique retiennent toujours une quantité notable d'oxyde de fer. C'est là le cas que nous devons considérer ici. Admettons donc que la matière insoluble dans l'acide azotique contienne : silice, acide titanique, un peu d'oxyde de fer ; on pèse ces trois corps ensemble, après les avoir calcinés ; soit P leur poids.

On les soumet à l'action de l'hydrogène sec et pur, au rouge ; on laisse refroidir dans l'hydrogène ; l'oxyde de fer seul est réduit ; la matière retirée du tube est un mélange de fer métallique, d'acide titanique et de silice. On traite ce mélange par l'acide chlorhydrique très-étendu, qui dissout seulement le fer. On sépare par filtration l'acide titanique et la silice. Dans la liqueur acide, on peroxyde le fer par l'acide azotique ; on précipite le peroxyde de fer par l'ammoniaque ; on le pèse après l'avoir

bien lavé, séché et calciné; soit p le poids de ce peroxyde.

On brûle le filtre sur lequel ont été recueillis l'acide titanique et la silice ; on soumet les deux oxydes à un grillage fait à température modérée[1]. On traite ensuite ce mélange, acide titanique et silice, par l'acide sulfurique concentré, en chauffant pendant vingt-quatre heures à 100 degrés environ ; on laisse refroidir et on fait passer dans une grande fiole contenant un volume assez considérable d'eau froide. L'acide titanique se dissout à peu près complétement dans la liqueur acide ; la silice reste indissoute ; on la sépare par filtration, on la pèse après l'avoir calcinée. Le poids obtenu ne sert pas à la détermination de la silice contenue dans la matière proposée, il permet seulement de vérifier que l'acide titanique a été complétement dissous.

La vérification se fait de la manière suivante :

On traite une seconde fois la silice par l'acide sulfurique, et on pèse de nouveau la matière qui reste indissoute par l'eau. Si la seconde pesée donne à très-peu près le même nombre que la première, on en conclut que le premier traitement par l'acide sulfurique a suffi pour dissoudre la totalité de l'acide titanique ; on n'a pas à considérer la seconde liqueur sulfurique. Dans le cas contraire, c'est-à-dire si les deux pesées présentent une différence notable, la seconde liqueur contient également de l'acide titanique ; il faut réunir les deux liqueurs acides ; il serait même prudent de recommencer une troisième et une quatrième fois le traitement par l'acide sulfurique. Il n'est permis de considérer la dissolution de l'acide titanique comme complète que lorsque deux pesées successives de la silice indissoute donnent des nombres sensiblement égaux.

On concentre les liqueurs sulfuriques qui contiennent l'acide titanique ; on précipite cet acide par l'ammoniaque, on le pèse après l'avoir calciné ; soit p' son poids.

La silice est déterminée par la différence $P - (p + p')$. On obtient ainsi un nombre plus exact que celui auquel on arriverait par la pesée directe, car il y a certainement perte appréciable de silice dans les diverses opérations, notamment pendant la réduc-

[1] Il est bien difficile de produire de l'hydrogène tout à fait exempt d'hydrogènes carbonés ; la silice et l'acide titanique sont presque toujours un peu noircis par le charbon qui provient de la décomposition partielle des hydrogènes carbonés. De là résulte la nécessité de brûler le charbon avant de continuer les opérations.

tion par l'hydrogène : la silice, étant très-légère, est partiellement entraînée par le courant gazeux.

Acide titanique et terres alcalines. — La détermination de l'acide titanique dans les minéraux qui renferment des terres alcalines, par exemple de la chaux, présente quelques difficultés. Supposons qu'il s'agisse de doser l'acide titanique en présence de la chaux, des alcalis et de la silice ; ce cas se présente, par exemple, lorsqu'on a fondu avec du carbonate de soude un minéral contenant de la silice, de l'acide titanique et de la chaux.

On traite la matière par l'acide azotique, on évapore à sec, et on reprend par le même acide. La liqueur azotique contient à peu près la totalité de la chaux ; elle renferme un peu d'acide titanique et de silice. Dans la partie demeurée indissoute par l'acide azotique, se trouve la majeure partie de la silice et de l'acide titanique, retenant encore un peu de chaux et un peu d'alcali, même après des lavages très-prolongés faits à l'eau bouillante. Il faut donc encore traiter les deux parties (la liqueur azotique et le résidu) pour obtenir une séparation plus nette.

Liqueur azotique. — Après avoir concentré la liqueur azotique, on lui ajoute un grand excès d'ammoniaque et on fait chauffer longtemps à l'ébullition. En opérant ainsi, on précipite la petite quantité d'acide titanique et de silice que l'acide azotique avait redissous après l'évaporation à sec ; mais on précipite en même temps une partie de la chaux. On sépare le précipité par filtration, et on le calcine au rouge sombre, après l'avoir convenablement lavé. On conserve la liqueur ammoniacale, qui renferme la majeure partie de la chaux, jusqu'à ce qu'on ait pu retirer la portion de la terre alcaline qui se trouve encore avec la silice et avec l'acide titanique.

Résidu insoluble dans l'acide. — On réunit la matière indissoute par l'acide azotique avec le précipité donné par l'ammoniaque. On traite par l'acide azotique, on évapore à sec et on fait chauffer le résidu pendant environ vingt-quatre heures à une température voisine de 100 degrés. On le détache ensuite le mieux possible de la capsule, et on le fait chauffer de nouveau à 100 degrés, pendant plusieurs heures, en présence d'une dissolution presque saturée d'azotate d'ammoniaque. La chaux et la soude se dissolvent seules ; l'acide titanique et la silice restent nettement inso-

lubles, et ne retiennent pas une quantité appréciable de la terre alcaline.

On pèse ensemble l'acide titanique et la silice, après les avoir lavés, séchés et calcinés ; on sépare l'acide titanique par l'acide sulfurique, on le précipite de nouveau par l'ammoniaque, et on le pèse après calcination : on calcule la silice par différence.

Après avoir réuni les deux liqueurs ammoniacales qui contiennent la chaux, on précipite cette base par l'oxalate d'ammoniaque ; on pèse la chaux à l'état caustique.

Ce procédé de séparation est un peu long, d'une application délicate ; mais il conduit à des résultats suffisamment exacts pour l'acide titanique et pour la chaux. Il réussirait aussi bien pour la baryte, pour la strontiane et pour la magnésie.

Acide titanique et alumine. — Quelques minéraux du titane contiennent diverses terres, de la zircone, de l'yttria, de l'alumine ; on n'est pas parvenu jusqu'à présent à faire la séparation de la zircone et de l'acide titanique, et nous ne pouvons que constater cette impuissance de la science analytique. On peut, au contraire, doser avec une certaine approximation l'acide titanique en présence de l'alumine et de l'yttria : les opérations étant les mêmes pour les deux terres, nous considérerons seulement l'une d'elles, l'alumine.

Nous supposons que l'alumine et l'acide titanique sont contenus dans une liqueur chlorhydrique qui renferme en outre des alcalis. On traite la liqueur acide par l'ammoniaque ; on lave longtemps le précipité avec une dissolution d'azotate d'ammoniaque, en procédant par décantations. Le précipité contient la totalité de l'alumine et de l'acide titanique ; ces deux corps retiennent une petite quantité d'alcali.

On fait passer le précipité dans une capsule, on ajoute à la liqueur un petit excès d'acide azotique, et on opère comme s'il s'agissait de séparer l'alumine de la silice. On évapore à sec et on reprend par l'acide azotique. L'acide titanique reste à peu près entièrement indissous ; il ne retient que très-peu d'alumine ; la terre est dissoute à peu près en totalité avec une quantité très-faible d'acide titanique.

La séparation n'est donc qu'approximative, mais on doit en général s'en contenter ; avec un peu d'habitude et beaucoup de

précautions, on obtient presque une compensation entre l'alumine que retient l'acide titanique, et l'acide qui est dissous avec l'alumine. On précipite l'alumine par l'ammoniaque, et on pèse les deux corps après calcination.

Cette méthode, bien qu'elle soit assez imparfaite, donne cependant une approximation plus grande que le procédé suivant, proposé par plusieurs chimistes.

Après avoir précipité l'alumine et l'acide titanique par l'ammoniaque, après les avoir lavés longtemps par décantations, on les dissout dans l'acide sulfurique, et on fait chauffer, à 100 degrés, la liqueur acide et très-étendue jusqu'à ce qu'il ne se forme plus de précipité; l'alumine seule doit rester dans la dissolution, on la précipite par l'ammoniaque.

Les résultats obtenus sont assez incertains; d'un côté, l'acide titanique n'est pas complétement précipité par l'ébullition; d'un autre côté, cet acide, précipité par ébullition, entraîne toujours un peu d'alumine. De plus, les deux précipités produits, l'un par l'ébullition prolongée, l'autre par l'ammoniaque, retiennent une proportion très-appréciable d'acide sulfurique et de sulfate d'ammoniaque, ce qui suffirait pour rendre les dosages peu exacts, quand bien même on arriverait à obtenir, par l'ébullition de la liqueur sulfurique, la séparation à peu près nette de l'alumine et de l'acide titanique.

On a signalé la présence de l'acide titanique dans quelques minéraux tantalifères; nous ne pouvons citer aucune méthode de séparation des deux acides, car toutes celles qui ont été proposées jusqu'à présent conduisent à des résultats très-inexacts.

§ 3. — Minéraux du titane.

Le titane forme un assez grand nombre d'espèces minérales; les unes, comme l'*anatase*, le *rutile*, les *titanates de zircone*, *de cérium*, etc., le *sphène*, se trouvent en cristaux disséminés dans des granites, dans des roches quartzeuses, et doivent être considérés comme des minéraux assez rares. D'autres, au contraire, comme les titanates de fer et de manganèse, désignés sous le nom général de *fers titanés*, existent en grande abon-

dance dans des terrains différents et dans plusieurs localités.

Nous donnerons d'abord quelques détails sur les caractères et sur la composition de ces diverses espèces ; nous exposerons ensuite, comme exemple, l'analyse du fer titané.

ANATASE.

L'anatase se présente en petits cristaux octaèdres, tronqués sur toutes les arêtes, dans les micaschistes, dans le quartz, dans la chlorite, au *Bourg-d'Oysans* (Dauphiné), en Bavière, en Norwége, dans l'Oural, dans le Fichtelgebirge, au Brésil, etc. Leur couleur varie du blanc jaunâtre au bleu et au brun foncé ; quelques cristaux du Brésil sont transparents, et possèdent un éclat qui pourrait les faire confondre avec des diamants ; leur densité est comprise entre 3,83 et 3,95. L'anatase est assez dur pour couper le verre ; on le réduit assez facilement en poudre impalpable.

L'anatase est partiellement attaqué par l'acide chlorhydrique concentré et par l'eau régale ; l'acide sulfurique lui-même ne le dissout pas toujours complétement. Le meilleur réactif pour attaquer le minéral est le bisulfate d'ammoniaque. On chauffe très-progressivement au rouge sombre 1 partie de minéral porphyrisé avec 10 à 12 parties de bisulfate, ou bien avec la quantité correspondante de sulfate neutre et d'acide sulfurique ; on retire le creuset du feu avant que les vapeurs blanches d'acide sulfurique aient cessé de se dégager. Lorsque le creuset est tout à fait refroidi, on le plonge dans l'eau froide. Ordinairement tout se dissout ; s'il y a un résidu, on le traite de nouveau par le bisulfate comme le minéral lui-même.

Dans l'analyse de l'anatase il est impossible de reconnaître à quel degré d'oxydation se trouve le titane ; plusieurs minéralogistes admettent qu'une partie du métal est à l'état d'oxyde, mais leur opinion ne peut être fondée que sur la couleur des cristaux et sur la forme cristalline, qui diffère un peu de celle du rutile.

L'anatase contient, outre l'acide titanique, et peut-être l'oxyde de titane, une très-faible proportion d'oxyde de fer et de chaux.

RUTILE.

Le rutile se trouve en cristaux plus ou moins bien définis dans le granite, dans le quartz, dans les micaschistes, dans les roches syénitiques, dans le calcaire saccharoïde ; il se présente fréquemment en aiguilles et en cristaux aciculaires, pénétrant les cristaux de quartz hyalin ou les masses de quartz blanc et de feldspath. On l'a rencontré dans un très-grand nombre de localités différentes ; les plus beaux échantillons proviennent du Brésil, de Norwége, de Transylvanie, de Carinthie. En France, on en exploite des quantités assez considérables à Saint-Yrieix, mais presque tous les cristaux sont opaques.

La forme primitive du rutile est le prisme droit à base carrée, dans lequel la hauteur dépasse un peu le double du côté de la base ; les cristaux portent ordinairement de nombreuses modifications sur les arêtes, et sont terminés par des pointements octaédriques ; ils ont un seul clivage facile, parallèle aux faces du prisme ; dans les autres sens, la cassure est conchoïde et terne. La couleur du rutile est très-variable, depuis le jaune d'or jusqu'au rouge, et même au brun foncé ; la poussière est d'un blond un peu grisâtre ou rouge de grenade ; la densité est comprise entre 4,18 et 4,28.

Le rutile raye le verre, il est rayé par le quartz ; il est assez fragile, et on peut le réduire sans trop de peine en poudre impalpable.

Lorsqu'il a été porphyrisé, il est partiellement attaqué par l'acide chlorhydrique concentré et par l'acide sulfurique ; on parvient même à le dissoudre complétement dans ce dernier acide, tandis qu'avec l'acide chlorhydrique on n'arrive presque jamais à la dissolution complète. Il est plus facilement attaqué, par voie sèche, par le bisulfate d'ammoniaque : l'opération doit être conduite comme pour l'anatase.

Le rutile contient toujours une petite quantité d'oxydes de fer et de manganèse, plus rarement un peu de chaux, de magnésie ; dans quelques échantillons, on a signalé la présence d'un peu d'oxyde d'étain et de quartz. Les cristaux opaques de Saint-Yrieix renferment jusqu'à 8 et 10 pour 100 d'oxyde de fer, mais dans le rutile transparent, ou seulement translucide, la proportion de l'oxyde de fer ne dépasse pas 2 pour 100. Voici, du reste, les

résultats donnés par un certain nombre d'analyses, faites sur des échantillons nettement cristallisés.

Acide titanique.....	97,60.....	96,75.....	96,41
Oxyde de fer.....	1,55.....	1,40.....	1,63
Oxyde de manganèse.....	»	»	0,15
	99,15	98,15	98,19

FERS TITANÉS.

Les composés formés par l'acide titanique avec le protoxyde et avec le peroxyde de fer se rapportent probablement à plusieurs espèces minérales distinctes, mais leur étude n'a pas été faite d'une manière complète. Les titanates sont fréquemment mélangés avec du peroxyde de fer ou avec de l'oxyde magnétique ; l'examen minéralogique ne permet pas toujours de reconnaître ces mélanges, et l'analyse ne peut donner que les quantités de l'oxyde de fer et de l'acide titanique ; elle n'indique ni les proportions de l'oxyde de fer libre et de l'oxyde combiné avec l'acide, ni le degré d'oxydation du fer.

Les fers titanés se trouvent principalement dans les terrains anciens, dans les terrains volcaniques, et dans les sables qui proviennent de la destruction de ces terrains ; ils existent en proportion variable, et à l'état de mélange irrégulier, dans un certain nombre de gisements de minerais de fer, notamment dans les amas de fer oligiste, et de fer oxydulé, dans les fers carbonatés du terrain houiller, et jusque dans les minerais en grains.

Ils sont en masses cristallines ou bien en cristaux de toutes dimensions, souvent très-nets, surtout lorsqu'ils sont très-petits ; ils sont d'un brun foncé ou tout à fait noirs, magnétiques, et même magnéti-polaires lorsqu'ils sont mélangés avec une certaine proportion de fer oxydulé, ou bien lorsqu'ils contiennent les deux oxydes de fer combinés avec l'acide titanique.

La forme cristalline la plus ordinaire est le tétraèdre plus ou moins modifié. Les cristaux ont l'éclat métallique très-prononcé ; ils sont durs, mais friables, ils se laissent porphyriser avec assez de facilité. La densité est très-variable ; mais elle est ordinairement supérieure à 4.

Les fers titanés, bien porphyrisés, soumis au rouge à l'action de l'hydrogène pur et sec, n'éprouvent en général qu'une réduc-

tion partielle des oxydes de fer combinés avec l'acide titanique ; les oxydes qui se trouvent à l'état de mélange avec les titanates sont au contraire complétement réduits.

Ils sont très-difficilement attaqués par l'acide chlorhydrique concentré ; l'acide sulfurique et le bisulfate d'ammoniaque agissent sur eux comme sur l'anatase et sur le rutile.

En traitant les fers titanés par l'acide azotique, évaporant à sec, et calcinant longtemps le résidu sous le moufle, ou du moins dans une atmosphère très-oxydante, on parvient à faire passer la totalité du fer à l'état de peroxyde ; l'augmentation du poids du minéral dans ces opérations permet de calculer avec une certaine approximation, dans quelques cas particuliers, la proportion du protoxyde de fer. Les méthodes diverses, qui sont ordinairement employées pour déterminer le protoxyde et le peroxyde dans les minerais de fer, ne sont pas applicables aux titanates.

La composition des fers titanés est très-variable ; les cristaux, dans lesquels on ne peut pas constater de mélanges par l'examen à la loupe, contiennent : acide titanique, oxydes de fer, et presque toujours un peu d'oxyde de manganèse, de chaux et de magnésie ; ce sont là les seuls corps qu'il importe généralement de déterminer. Quant aux fers titanés qui sont mélangés avec d'autres minéraux, par exemple avec les minerais de fer, la détermination de l'acide titanique est souvent très-utile, mais il n'y a pas lieu de chercher la composition des titanates.

Les sables titanifères, provenant de la destruction des roches volcaniques, se trouvent dans diverses localités, par exemple sur les côtes de la Méditerranée ; leur analyse ne peut donner aucune indication utile à la science, parce que la proportion des minéraux divers qui constituent ces sables varie dans des limites très-étendues en des points peu distants.

Nous donnons quelques exemples numériques de la composition des fers titanés. Les échantillons analysés ont été choisis exempts autant que possible de minéraux étrangers.

Acide titanique.....	59,00.....	46,92.....	39,04.....	43,73
Protoxyde de fer.....	35,00.....	37,86.....	27,23.....	13,57
Peroxyde de fer.....	4,25.....	10,74.....	29,16.....	42,70
Oxyde de manganèse..	1,65.....	2,73.....	0,21.....	»
Chaux.....	»	»	0,96.....	»
Magnésie.....	»	1,14.....	2,30.....	»
	99,90	99,39	98,90	100,00

Dans d'autres échantillons moins bien choisis, on a trouvé une proportion beaucoup moindre d'acide titanique, de 12 à 15 pour 100, et de plus, de l'oxyde de chrome, de l'oxyde d'étain, du quartz, etc.

TITANATES COMPLEXES.

Les titanates contenant de l'yttria, de la zircone, de l'oxyde de cérium, etc., sont des minéraux très-rares, et leur composition est encore un peu incertaine ; on n'a pu consacrer à leur analyse qu'un poids très-faible de matières, et les séparations des corps qu'ils contiennent présentent des difficultés à peu près insurmontables.

Polymignite. — Ce titanate a été signalé à *Fredericksvarn* (Norwége) et à *Beverly* (Massachusets, Amérique) ; il se présente en petits cristaux prismatiques, disséminés dans des roches syénitiques ; les cristaux sont noirs, doués d'un éclat assez vif, presque métallique ; ils sont assez durs pour rayer le verre, mais facilement pulvérisables ; leur cassure est conchoïdale et brillante ; la poussière est d'un brun foncé. Leur densité est comprise entre 4,77 et 4,85.

Le minéral est difficilement attaqué par l'acide chlorhydrique ; on peut le dissoudre entièrement dans l'acide sulfurique concentré ; il est aisément attaquable par le bisulfate d'ammoniaque.

Un échantillon de Norwége a donné à l'analyse :

Acide titanique	46,30
Zircone	14,14
Yttria	11,50
Oxyde de cérium	5,00
Oxyde de fer	12,20
Oxyde de manganèse	2,70
Chaux	4,20
Magnésie	traces.
Alcalis et silice	traces.
	96,04

La zircone et l'acide titanique ne peuvent pas être séparés exactement ; les nombres indiqués pour ces deux corps sont seulement approximatifs ; l'analyse précédente ne peut suffire pour fixer une formule représentant la composition du minéral.

Œschinite.—*L'œschinite* a été trouvée dans une seule localité, à *Miask* (Oural), en petits cristaux mal définis, engagés dans une roche feldspathique, accompagnés de zircons et de mica. Ils sont presque noirs, et leurs faces n'ont pas un vif éclat ; leur densité est de 4,90 à 5,14. Ils sont attaqués par l'acide sulfurique concentré, mais avec difficulté ; l'action du bisulfate d'ammoniaque est plus facile. On n'a publié jusqu'à présent que deux analyses de cette espèce minérale, et les nombres sont peu concordants.

Acide tantalique	»		33,20
Acide titanique	56,00		25,90
Zircone	20,00	Yttria	1,28
Chaux	3,80		»
Oxyde de cérium	15,00		27,32
Oxyde de fer	2,60		5,45
Oxyde d'étain	0,50	Oxyde de lanthane	6,22
	97,90	Eau	1,20
			100,57

S'il était permis de considérer ces résultats comme suffisamment exacts, il faudrait rapporter à deux espèces minérales différentes les deux échantillons analysés.

Euxénite. — Ce minéral a été rencontré seulement en Norwége, à *Jölster* et à *Tvedenstrand ;* il est en petits cristaux prismatiques, à faces rugueuses, ne possédant pas de clivages nets, d'un brun foncé ; sa densité est de 4,60 à 4,76. Il est attaqué, comme les minéraux précédents, très-difficilement par l'acide chlorhydrique, plus facilement par l'acide sulfurique concentré, plus complétement par le bisulfate d'ammoniaque.

Nous citons les résultats numériques des deux seules analyses qui ont été publiées :

Acide titanique	57,60	53,64
Yttria	25,09	28,97
Protoxydes d'urane	6,34	7,58
— de fer	»	2,60
— de cérium	3,14	2,91
Chaux	2,47	»
Magnésie	0,29	»
Eau	3,97	4,04
	98,90	99,74

Il est possible que ce minéral contienne une certaine proportion d'acide tantalique.

Sphène ; silico-titanate de chaux. — Le sphène a été trouvé dans un certain nombre de localités, en cristaux généralement assez petits, ou en petites masses lamelleuses, dans le granite, dans le gneiss, dans les micaschistes, dans le calcaire saccharoïde, dans la syénite, dans les roches volcaniques, et même dans quelques amas de fer oligiste. La forme primitive des cristaux est le prisme rhomboïdal oblique : il a l'éclat résineux. Sa couleur est très-variable, du gris au noir et du jaune au brun foncé ; on connaît des cristaux verdâtres. La densité est comprise entre 3,40 et 3,66. Il est difficilement attaqué par l'acide azotique et par l'acide chlorhydrique concentrés : l'acide sulfurique l'attaque au contraire avec facilité. Il devient aisément attaquable par l'acide azotique lorsqu'il a été fondu avec 3 parties de carbonate de soude.

Le sphène est composé d'acide titanique, de silice et de chaux ; les échantillons colorés en brun et en noir contiennent en outre un peu d'oxydes de fer et de manganèse. Les nombres donnés par les analyses d'un certain nombre de cristaux, provenant de localités différentes, sont assez concordants pour la silice, pour l'acide titanique et pour la chaux ; ils s'écartent très-peu de ceux auxquels conduirait la formule : $(2SiO^3+3TiO^2).\ 3CaO$. Il est permis de considérer cette coïncidence comme une présomption assez forte de l'existence d'un composé défini, formé de silicate et de titanate de chaux. Nous donnons dans le tableau suivant la composition indiquée par trois échantillons provenant de :

	Schwarzenstein.	Arendal.	Piémont.
Acide titanique	43,21	40,92	38,57
Silice	32,52	31,20	32,26
Chaux	24,18	22,25	27,65
Oxyde de fer	»	5,06	0,76
Oxyde de manganèse	»	»	0,76
	99,91	99,43	100,00

PRODUITS D'ART.

Le titane se trouve en proportion très-variable, et généralement très-faible, dans certaines fontes, auxquelles il paraît com-

muniquer une grande ténacité ; les fers et peut-être même les aciers, qui sont fabriqués avec les fontes titanifères, contiennent au moins des traces de titane. Ces produits d'art ont été fort peu étudiés jusqu'à présent, et on n'a proposé aucune méthode suffisamment exacte pour la détermination du titane en présence d'une proportion relativement énorme de fer. Nous indiquerons, dans le chapitre X, quels procédés il est possible d'employer pour constater la présence de ce métal dans les fontes.

Les laitiers des hauts fourneaux, dans lesquels on traite des minerais titanifères, contiennent de l'acide titanique ou de l'oxyde, combinés avec les bases ou avec la silice ; ils renferment quelquefois des cristaux rouges, doués de l'éclat métallique, qui contiennent le titane combiné avec du carbone et de l'azote.

L'acide titanique ne change pas notablement l'aspect des laitiers ; on ne peut ordinairement reconnaître sa présence que par l'analyse. L'oxyde de titane donne aux laitiers une couleur violacée, dont la nuance est plus bleue que celle qui est due à l'oxyde de manganèse ; mais la coloration bleue pouvant être donnée aux silicates par bien des causes différentes, on ne doit pas la considérer comme une preuve de la présence de l'oxyde de titane ; elle avertit seulement que dans l'analyse de ces laitiers il est nécessaire de rechercher le titane. Du reste, pour les laitiers comme pour les minéraux, il est impossible de déterminer l'état réel d'oxydation du métal.

Les cristaux rouges sont disséminés très-irrégulièrement dans la masse des laitiers ; on n'a pas à constater leur proportion par l'analyse ; on peut seulement les isoler par des moyens mécaniques, et les soumettre aux opérations qui permettent d'évaluer le carbone, l'azote et le titane.

ANALYSE DES FERS TITANÉS.

Nous prendrons comme exemple l'analyse d'un minerai titané, mélangé de quartz et de fer oxydé, contenant par conséquent : du quartz, de l'oxyde de fer libre, des oxydes de fer et de manganèse, un peu de chaux et de magnésie, combinés avec l'acide titanique.

On opère sur 3 grammes de minerai parfaitement porphyrisé ; on le soumet d'abord à l'action de l'hydrogène pur et sec,

un peu au-dessus du rouge sombre, en chauffant au moins pendant deux heures ; on laisse refroidir dans l'hydrogène. On traite la matière par l'acide chlorhydrique très-étendu d'eau.

L'acide dissout tout le fer du fer oxydé, lequel a été complétement réduit par l'hydrogène, une partie du fer, du manganèse, de la chaux et de la magnésie, provenant du titanate, sur lequel l'hydrogène n'a exercé qu'une action incomplète.

La partie insoluble dans l'acide faible contient le quartz et l'acide titanique, avec une partie des oxydes encore combinés avec cet acide.

Le but principal de ces opérations, qui peuvent être qualifiées de préliminaires, est d'enlever le plus possible de l'oxyde de fer, afin de n'avoir plus à séparer de l'acide titanique qu'une quantité relativement petite d'oxydes métalliques.

Elles n'ont pas le même degré d'utilité lorsqu'il s'agit d'un minéral pur, d'un titanate non mélangé d'oxyde de fer. Dans ce cas, on peut appliquer directement au minéral lui-même la série d'opérations que nous allons décrire, pour le traitement de la matière indissoute par l'acide chlorhydrique.

Dissolution chlorhydrique. — On précipite le fer et le manganèse à l'état de sulfures, en faisant arriver dans la liqueur acide un courant un peu rapide d'hydrogène sulfuré, et en saturant progressivement par l'ammoniaque : les deux sulfures sont lavés avec de l'eau chargée de sulfhydrate d'ammoniaque.

On conserve la liqueur, qui contient la chaux et la magnésie, jusqu'à ce qu'on ait terminé l'autre partie de l'analyse, afin de ne pas diviser en deux parties les dosages des terres alcalines.

Les sulfures de fer et de manganèse sont dissous dans l'acide chlorhydrique ; la dissolution est portée à l'ébullition et filtrée ; il convient également de la conserver pour la réunir à celle qui contiendra le reste des deux métaux, obtenue dans le traitement de la matière insoluble dans l'acide chlorhydrique.

Partie insoluble dans l'acide chlorhydrique. — La partie du minéral qui n'a pas été dissoute par l'acide chlorhydrique étendu est recueillie sur un filtre, séchée et calcinée ; on la traite successivement par l'acide sulfurique concentré et par le bisulfate d'ammoniaque. Nous avons déjà indiqué précédemment les pré-

cautions qui sont nécessaires pour qu'on puisse obtenir la dissolution complète de l'acide titanique ; aussi nous bornerons-nous à l'exposé succinct de la série des opérations.

La matière est chauffée, dans une fiole ou dans une capsule, avec de l'acide sulfurique concentré, pendant deux jours entiers, et à une température voisine de 100 degrés ; on laisse refroidir, et on fait passer dans une fiole contenant un volume assez grand d'eau froide. Il faut éviter avec soin que la température de l'eau s'élève jusqu'à 100 degrés, ce qui pourrait déterminer la précipitation partielle de l'acide titanique ; on s'oppose plus efficacement encore à cette précipitation partielle en ajoutant un peu d'acide sulfurique à l'eau froide, dans laquelle on verse l'acide concentré avec les matières qu'il tient en suspension.

La liqueur acide étendue contient la plus grande partie de l'acide titanique, des oxydes de fer et de manganèse, de la chaux et de la magnésie. La matière indissoute renferme, avec le quartz, un peu de fer titané non attaqué ; on la recueille sur un filtre, on lave avec de l'eau froide, on sèche, on calcine et on pèse ; soit P son poids.

On fait chauffer cette matière avec 8 à 10 parties de bisulfate d'ammoniaque, au rouge sombre seulement, et dans un creuset de platine. On doit avoir soin de conduire le feu de telle manière que le dégagement des vapeurs blanches d'acide sulfurique se fasse avec lenteur, et sans causer de projections ; on cesse de chauffer avant que les vapeurs acides aient tout à fait cessé à cette température du rouge sombre. On plonge le creuset refroidi dans de l'eau acidulée par l'acide sulfurique, et on laisse digérer pendant vingt-quatre heures au moins à une douce chaleur. On reçoit la partie indissoute sur un filtre, on lave avec de l'eau froide, on sèche et on pèse après calcination ; soit P′ le poids de cette matière.

On l'examine à la loupe, et, dans la plupart des cas, on reconnaît qu'elle n'est plus que du quartz ; il ne reste plus alors à examiner que les liqueurs sulfuriques. Lorsque l'examen à la loupe, ou même au microscope, laisse dans l'incertitude sur la véritable nature de la matière qui est demeurée indissoute dans l'acide sulfurique, il faut la traiter de nouveau par le bisulfate d'ammoniaque, et peser la nouvelle partie insoluble. On doit même répéter ces attaques successives au bisulfate, soit jusqu'à ce que le

poids de la matière insoluble devienne constant, soit jusqu'à ce qu'on soit bien certain, par son aspect, qu'elle ne contient plus que du quartz.

Presque tous les fers titanés, lorsqu'ils sont bien porphyrisés, et lorsque les opérations sont conduites avec les soins convenables, n'exigent qu'une seule fusion avec le bisulfate. Si, au contraire, on opère sur le minéral mal porphyrisé, si on chauffe trop fortement pendant la fusion, ou bien si la température s'élève à 100 degrés lorsque la matière contenue dans le creuset est mise en contact avec l'eau acidulée, on n'arrive pas à obtenir la dissolution complète de l'acide titanique ; il faut alors recommencer toutes les opérations avec plus de soins et de précautions.

La comparaison des poids P, P'... successivement obtenus pour les matières insolubles dans l'eau acidulée, et l'aspect que ces matières présentent à la loupe, indiquent nettement si l'attaque du fer titané fait des progrès réels, et s'il convient de tout recommencer.

Supposons qu'on soit parvenu à attaquer complétement le minéral, on pèse le quartz resté seul insoluble et on procède à l'examen des liqueurs sulfuriques.

Dissolution sulfurique. — Elle contient beaucoup d'acide sulfurique et de sulfate d'ammoniaque ; l'acide titanique, l'oxyde de fer, l'oxyde de manganèse, la chaux et la magnésie, qui n'avaient pas été dissous par l'acide chlorhydrique faible. Dans la liqueur nécessairement très-étendue, on fait arriver un courant très-rapide d'hydrogène sulfuré, on sature progressivement par l'ammoniaque ; ces réactifs précipitent l'acide titanique, les sulfures de fer et de manganèse. La chaux étant en proportion faible, et la liqueur étant très-étendue, on n'a pas à craindre la précipitation partielle du sulfate de chaux par l'ammoniaque, mais il est très-possible que l'acide titanique entraîne, en se précipitant, une partie des deux terres alcalines.

On lave le précipité par décantations, à froid, d'abord avec de l'eau légèrement chargée de sulfhydrate, ensuite avec de l'eau pure. Ce lavage demande beaucoup de temps ; après chaque décantation l'acide titanique et les sulfures métalliques, mis en suspension dans la liqueur, se déposent très-lentement.

Dissolution ammoniacale. — Les liqueurs décantées sont acidulées par l'acide chlorhydrique, concentrées par évaporation

très-lente, et filtrées. La chaux et la magnésie sont ensuite précipitées successivement par l'ammoniaque et l'oxalate d'ammoniaque, et par le phosphate de soude. Ces précipités sont obtenus en présence d'une énorme proportion de sels ammoniacaux, notamment de sulfate d'ammoniaque, lequel n'est pas volatil et n'est pas aisément décomposé par la chaleur; on ne parviendrait pas à les laver convenablement. Il faut les redissoudre dans l'acide azotique, et conserver les deux dissolutions pour les réunir plus tard aux liqueurs qui contiennent les autres parties de la chaux et de la magnésie.

Précipité. — Le précipité d'acide titanique et de sulfures métalliques, lavé à froid par décantations, est mis en suspension dans l'eau, et traité par de l'acide sulfureux, parfaitement exempt d'acide sulfurique. Cet acide faible dissout assez rapidement le fer et le manganèse des sulfures, ainsi que la chaux et la magnésie entraînées par l'acide titanique; il laisse insolubles l'acide titanique et le soufre provenant de la décomposition des sulfures. On cesse de faire arriver l'acide sulfureux dès que l'aspect de la matière indissoute permet de penser que les deux sulfures ont été décomposés complétement. Il faut alors se hâter de filtrer, afin de soustraire à l'action de l'air la liqueur, qui contient de l'acide sulfureux en excès. On lave sur le filtre la matière indissoute avec de l'eau chargée de sel ammoniac; on sèche, on calcine et on pèse [1].

Le poids obtenu peut être considéré comme se rapportant à l'acide titanique pur, lorsque cet acide est sensiblement blanc après calcination ; il retient tout au plus des traces de chaux et de magnésie. Lorsque, au contraire, l'acide calciné est coloré en rouge ou en brun, on est certain qu'il renferme encore une proportion appréciable d'oxyde de fer, et peut-être d'oxyde de manganèse ; l'action de l'acide sulfureux n'a pas été suffisamment prolongée, les métaux des deux sulfures n'ont pas été dissous en totalité par l'acide faible. Dans ce cas, l'analyse n'est pas perdue, mais il faut traiter encore l'acide titanique impur. On soumet cet acide à l'action de l'hydrogène sec, au rouge : après refroidissement dans l'hydrogène, on traite par l'acide chlorhydrique très-étendu, qui dissout seulement le fer métallique et le protoxyde de man-

[1] A cause du soufre qui est mélangé avec l'acide titanique, on est obligé de calciner d'abord dans une capsule de porcelaine; il faut toujours achever la calcination dans du platine.

ganèse. Il laisse insoluble l'acide titanique, qui est alors suffisamment blanc après lavages et calcination.

Après avoir pesé l'acide titanique, on réunit les deux liqueurs, chlorhydrique et sulfureuse, qui contiennent le fer, le manganèse et les terres alcalines ; on chasse l'acide sulfureux par la chaleur ; on précipite les deux métaux à l'état de sulfures par l'hydrogène sulfuré, en saturant progressivement les acides par l'ammoniaque.

Les deux sulfures sont lavés avec de l'eau chargée de sulfhydrate d'ammoniaque, d'abord par décantations, ensuite sur un filtre ; ils sont dissous, sur le filtre même, par l'acide chlorhydrique faible. Cette liqueur acide est réunie à celle qui est obtenue dans la première partie de l'analyse, et qui renferme le reste des deux oxydes.

La dissolution ammoniacale, qui contient un peu de chaux et de magnésie, est également réunie à la dissolution de même nature qui a été donnée par la première partie des opérations ; on précipite successivement la chaux par l'oxalate d'ammoniaque, et la magnésie par le phosphate de soude. Les deux précipités, convenablement lavés, sont dissous dans l'acide azotique, et ces deux liqueurs sont réunies avec celles qu'on a obtenues après le traitement du titanate par l'acide sulfurique et le bisulfate, et qui contiennent le reste de la chaux et de la magnésie.

On a donc, en définitive : une liqueur chlorhydrique renfermant le fer et le manganèse ; deux dissolutions azotiques contenant l'une seulement la chaux, l'autre seulement la magnésie. Le traitement de ces deux dernières n'offre aucune particularité : on précipite la chaux à l'état d'oxalate, mais il est prudent de la peser à l'état de sulfate : la magnésie, précipitée par le phosphate de soude, est pesée à l'état de phosphate.

On éprouve plus de difficultés pour la détermination des oxydes de fer et de manganèse, parce qu'on ne connaît aucun procédé pour la séparation exacte des deux métaux.

On chauffe jusqu'à l'expulsion totale de l'hydrogène sulfuré : on filtre pour séparer le soufre, lorsqu'il est parfaitement rassemblé ; on fait passer le fer à l'état de peroxyde par le chlore ou par l'acide azotique, puis on précipite l'oxyde de fer par l'ammoniaque. Le peroxyde de fer entraîne la totalité de l'oxyde de manganèse. On pèse ensemble les deux oxydes, et on pro-

cède soit à leur séparation, soit seulement à l'évaluation de l'oxyde de manganèse, par les procédés que nous exposerons dans le chapitre x.

Observations. — La série d'opérations que nous venons d'exposer pour l'analyse des fers titanés est applicable à tous les minéraux titanifères qui renferment très-peu de chaux ; elle ne l'est pas, au contraire, aux minéraux qui contiennent une proportion un peu forte de cette terre alcaline, par exemple au *sphène*. En effet, la partie la plus importante de l'analyse est la précipitation de l'acide titanique par l'hydrogène sulfuré et par l'ammoniaque dans une liqueur sulfurique : le traitement du précipité présenterait de grandes difficultés s'il était accompagné d'une notable quantité de sulfate de chaux.

Pour le *sphène*, et pour les minéraux analogues, il faut commencer l'analyse comme s'il s'agissait d'un silicate difficilement attaquable par les acides, fondre avec 3 parties de carbonate de soude, traiter la matière par l'acide azotique, évaporer à sec, et reprendre par l'acide azotique très-faible ; nous avons déjà fait connaître (paragraphe 2) de quelle manière il convient de purifier l'acide titanique indissous par l'acide azotique étendu.

Dans l'analyse des fers titanés contenant très-peu de chaux, la présence des terres alcalines oblige à de nombreuses opérations : on arrive bien plus simplement aux résultats lorsqu'il s'agit d'un minéral qui ne renferme pas de chaux et de magnésie, ou qui n'en renferme que des traces négligeables. La marche de l'analyse est toujours la même ; on est encore obligé de dissoudre l'acide titanique par l'acide sulfurique, en même temps que les oxydes de fer et de manganèse, de précipiter l'acide titanique et les sulfures par le sulfhydrate d'ammoniaque, et d'employer l'acide sulfureux pour dissoudre le fer et le manganèse des sulfures.

L'action de l'acide sulfureux peut être toute différente de celle qu'on veut produire, si on n'apporte pas la plus grande attention à empêcher la formation d'un peu d'acide sulfurique. Ce dernier acide, en effet, dissout aisément une partie de l'acide titanique, ce dont on n'est averti par aucun caractère sensible. On ne peut réussir la séparation de l'acide titanique des sulfures de fer et de

manganèse par l'emploi de l'acide sulfureux que lorsqu'on a une grande habitude de se servir de ce réactif.

Il est toujours prudent de constater, après la pesée des deux oxydes de fer et de manganèse, que ces oxydes ne contiennent pas d'acide titanique : il faut, pour cela, faire une nouvelle réduction par l'hydrogène, et traiter par l'acide chlorhydrique faible la matière refroidie dans le gaz réductif. L'acide titanique, dans le cas où les oxydes en contenaient un peu, reste insoluble ; on le recueille, et on le réunit à celui qui est resté indissous par l'acide sulfureux.

CHAPITRE VII.

URANE. U = 743.

L'urane est peu connu à l'état métallique : on l'a préparé sous forme de poudre noire, prenant un peu d'éclat par le frottement, et sous forme de petits lingots, fondus à une température extrêmement élevée. La préparation du métal présente de grandes difficultés ; il faut d'abord obtenir le chlorure par voie sèche, et soumettre ce composé à l'action du potassium à une température élevée. Les difficultés de la préparation et la rareté des minéraux de l'urane sont les causes auxquelles il faut attribuer l'imperfection des connaissances actuelles sur les propriétés du métal.

L'urane est inaltérable à l'air à la température ordinaire : chauffé jusqu'au rouge sombre, il prend feu et brûle avec une vive lumière, en produisant un oxyde dont la composition est un peu variable. Il se combine avec l'oxygène dans plusieurs proportions.

Deux oxydes seulement ont été convenablement étudiés ; leurs compositions sont représentées par les formules UO, U^2O^3; tous les deux peuvent se combiner avec les acides; le second se comporte avec les bases comme un acide faible.

L'urane se combine directement avec le chlore à l'aide de la chaleur, en donnant naissance au protochlorure U*Cl*. On produit le même composé en faisant passer un courant de chlore sec sur un mélange intime d'oxyde d'urane et de charbon, chauffé au rouge dans un tube de porcelaine. Ce chlorure est en petits cristaux octaèdres, d'un vert foncé ; il est extrêmement hygrométrique, très-soluble dans l'eau ; la dissolution est verte, et peut être évaporée dans le vide sans qu'il y ait décomposition du chlorure ; lorsqu'on évapore la dissolution au contact de l'air, le chlorure se décompose partiellement.

Soumis à l'action de l'hydrogène, au rouge, le chlorure d'urane

perd une partie de son chlore ; il se transforme en un sous-chlorure soluble dans l'eau ; la dissolution est rouge, mais elle est peu stable, et devient rapidement verte au contact de l'air.

L'une des propriétés les plus remarquables du chlorure d'urane est d'absorber le gaz ammoniac, en formant un composé bien défini, représenté par la formule $3UCl + AzH^3$. Le chlorure ammoniacal est décomposé par la chaleur : cette décomposition est utilisée pour la préparation du protoxyde cristallisé.

On n'a pas encore réussi à produire le chlorure correspondant au sesquioxyde.

En faisant passer du chlore sur le protoxyde d'urane chauffé au rouge, on voit se dégager des vapeurs d'un jaune orangé, qui se solidifient dans les parties froides de l'appareil, et donnent des aiguilles assez nettes. Ce composé est très-soluble dans l'eau, et très-stable ; la dissolution concentrée lentement laisse déposer des cristaux, dont la composition est la même que celle du produit obtenu par voie sèche. On obtient les mêmes cristaux en dissolvant le sesquioxyde d'urane dans l'acide chlorhydrique et en concentrant la dissolution. La composition des cristaux est représentée par la formule $U^2Cl^6 + 2U^2O^3$.

Cet oxychlorure forme avec les chlorures alcalins des combinaisons solubles et cristallisables. Ces combinaisons paraissent se rapporter à la formule $3RCl + U^2Cl^6 + 2U^2O^3$.

L'urane se combine directement avec le soufre à l'aide de la chaleur ; le sulfure répond au protoxyde ; il a pour composition US ; on obtient ce même sulfure par divers procédés :

1° En faisant passer un courant de sulfure de carbone en vapeurs sur de l'oxyde d'urane chauffé jusqu'au rouge ;

2° En traitant une dissolution d'urane par un sulfure alcalin employé en grand excès, évaporant à sec à l'abri du contact de l'air, mélangeant le résidu desséché avec du persulfure alcalin, chauffant au rouge dans un creuset de porcelaine, et reprenant par l'eau après refroidissement. Obtenu par ce dernier procédé, le sulfure d'urane est tellement altérable à l'air, qu'il est à peu près impossible de le laver complétement ; il devient jaune dès qu'il n'est plus entièrement couvert par une dissolution de sulfure alcalin.

Le sulfure obtenu par l'action du sulfure de carbone sur l'oxyde est brun, inaltérable à l'air à la température ordinaire ; il brûle

au rouge sombre, en laissant comme produit fixe un oxyde intermédiaire entre le protoxyde et le sesquioxyde ; en chauffant jusqu'au rouge, on obtient l'oxyde bien exempt d'acide sulfurique.

Il est insoluble dans l'eau, mais il devient très-altérable à l'air à la température ordinaire dès qu'il est imprégné de ce liquide ; il n'est pas tout à fait insoluble dans les sulfures alcalins et dans le sulfhydrate ; il communique aux dissolutions de ces sulfures une couleur brune analogue à celle que leur donne le sulfure de nickel préparé par voie humide ; on ne connaît cependant pas de combinaisons du sulfure d'urane avec les sulfures alcalins. Traité par l'acide chlorhydrique, par l'acide sulfurique, etc., il se dissout avec dégagement d'hydrogène sulfuré ; les acides oxydants l'attaquent avec une facilité plus grande.

Le sulfure d'urane peut se produire également par voie humide, mais il est très-peu stable. Ainsi, lorsqu'on verse du sulfhydrate d'ammoniaque en grand excès dans une dissolution d'azotate d'urane, il se produit un précipité brun, et la liqueur est colorée en brun verdâtre, par suite de la dissolution partielle du sulfure. Le précipité change assez promptement de couleur ; il devient d'un rouge de sang très-beau dans un espace de temps un peu variable, de quelques heures à deux jours. Lorsque le sulfhydrate a déjà servi à une précipitation antérieure, le sulfure brun d'urane est entièrement rouge en moins de six heures ; si le sulfhydrate n'a pas encore servi, et surtout si l'on opère sur un poids un peu grand du sel d'urane, le changement de couleur du précipité exige un temps plus considérable, et sa teinte n'est pas aussi vive.

Ce composé est très-stable à la température ordinaire et même à 100 degrés ; on peut le laver à l'eau bouillante et le sécher sur un bain de sable ; en se desséchant, il se contracte beaucoup, et devient tellement dur, qu'on a de la peine à le porphyriser.

Desséché à 100 degrés, il contient seulement 4,30 pour 100 de soufre ; on peut le considérer comme un oxysulfure.

Ces réactions, bien que très-nettes, n'ont pas encore pu être utilisées dans les analyses.

L'urane ne paraît pas avoir beaucoup d'affinité pour le phosphore et pour l'arsenic. Ses alliages n'ont pas été convenablement étudiés.

§ 1. — Combinaisons de l'urane avec l'oxygène.

Le protoxyde et le sesquioxyde d'urane forment des combinaisons salines, dont les propriétés ont été suffisamment examinées : ce sont ces deux composés qu'il nous importe principalement d'étudier. On a signalé l'existence d'un sous-oxyde et celle d'un oxyde intermédiaire entre le protoxyde et le sesquioxyde. Le sous-oxyde est tellement instable, qu'on n'a pas encore réussi à l'isoler. L'oxyde intermédiaire est le produit qu'on obtient en calcinant fortement le sesquioxyde dans un courant d'air ; sa composition se rapproche un peu de celle que représente la formule $UO + U^2O^3$; mais il est à peu près impossible de préparer un oxyde qui réponde exactement à cette formule ; l'existence réelle de ce composé intermédiaire est encore un peu douteuse.

PROTOXYDE D'URANE. UO.

Le protoxyde d'urane peut être préparé par divers procédés ; celui qui est appliqué de préférence dans les analyses est la réduction par l'hydrogène du sesquioxyde préalablement calciné. Lorsque la réduction a été faite au rouge vif, le protoxyde, refroidi dans l'hydrogène, est inaltérable à l'air ; lorsque, au contraire, la chaleur n'a pas été élevée au-dessus du rouge sombre, le protoxyde est peu stable ; il commence à absorber l'oxygène dès qu'il est mis en contact avec l'air. Le protoxyde obtenu par la calcination au rouge sombre de l'oxalate d'urane, dans un courant d'hydrogène, est même pyrophorique.

On peut obtenir l'oxyde en petits grains cristallins, soit en calcinant dans une atmosphère d'hydrogène le chlorure double, $3KCl + U^2Cl^3 + 2U^2O^3$, soit par la calcination dans un creuset fermé du chlorure ammoniacal $3UCl + AzH^3$: dans les deux cas, il faut traiter par l'eau la matière refroidie ; le protoxyde d'urane reste seul insoluble sous forme de petits grains octaédriques, tout à fait inaltérables à l'air à la température ordinaire.

Le protoxyde est d'un brun plus ou moins foncé; ainsi que nous venons de le dire, il s'oxyde à l'air à la température de 15 ou 20 degrés, ou seulement au rouge sombre, suivant le mode de préparation. Il est insoluble dans l'eau et dans les acides non

oxydants, mais il se dissout avec une grande facilité dans l'acide azotique et dans l'eau régale, alors même que ces acides sont très-étendus, et qu'on les fait agir à froid. Les dissolutions contiennent l'urane à l'état de sesquioxyde.

Le protoxyde est insoluble dans les dissolutions alcalines ; il devient beaucoup plus altérable à l'air lorsqu'il est imprégné de potasse ou de soude.

Le protoxyde d'urane forme un hydrate, auquel on attribue la composition UO + HO. Il est brun, très-gélatineux au moment où il vient d'être précipité ; il se contracte beaucoup par dessiccation. L'hydrate encore humide est extrêmement altérable ; on ne peut le laver et le dessécher qu'en le tenant à l'abri du contact de l'air. La dessiccation ne peut réussir que dans le vide.

L'hydrate encore humide se dissout rapidement dans les acides non oxydants très-étendus ; les dissolutions sont vertes ; elles ont, comme l'hydrate, une très-grande affinité pour l'oxygène ; exposées à l'air, elles deviennent lentement jaunes par suite de la transformation complète du protoxyde en sesquioxyde ; mises en présence des sels capables de céder de l'oxygène, elles se comportent comme réductifs à peu près aussi énergiques que la dissolution chlorhydrique de protochlorure d'étain.

L'hydrate desséché longtemps dans le vide ne se dissout plus que lentement dans les acides non oxydants, au moins lorsqu'ils sont étendus ; humide ou desséché, il est toujours aisément soluble dans l'acide azotique et dans l'eau régale faible ; les dissolutions ne contiennent pas le protoxyde, mais bien le sesquioxyde.

Le protoxyde contient :

Urane	88,14
Oxygène	11,86
	100,00

L'hydrate (UO + HO) renferme :

Protoxyde d'urane	88,22
Eau	11,78
	100,00

SELS DE PROTOXYDE D'URANE.

Le protoxyde d'urane est une base assez faible ; il forme cependant avec un certain nombre d'acides des sels assez bien défi-

nis, qui présentent tous le même caractère, une grande affinité pour l'oxygène. Les sels insolubles dans l'eau, le phosphate, l'arséniate, l'oxalate, sont bien plus stables au contact de l'air que les sels en dissolution.

On a pu préparer un assez grand nombre de sels doubles, contenant comme bases le protoxyde d'urane, les alcalis ou les terres alcalines; ils sont généralement solubles et cristallisables; dans tous on peut encore constater la grande tendance du protoxyde d'urane à absorber l'oxygène de l'air, et à se comporter comme réductif avec les oxydes qui cèdent facilement une partie de leur oxygène.

Au point de vue des analyses, le plus important de tous les sels de protoxyde est le phosphate, dont la composition est représentée par la formule $PO^5 + 2UO + 3HO$; il est d'un vert un peu foncé, un peu gélatineux au moment où il vient d'être précipité; par dessiccation lente, il se contracte comme l'alumine. Il est insoluble dans l'eau, dans les dissolutions salines, dans l'acide chlorhydrique étendu; il se dissout un peu dans l'acide chlorhydrique concentré. Lorsqu'il est précipité dans des liqueurs acétiques, il est très-gélatineux et passe en partie à travers les pores du papier, quand on cherche à le recueillir sur un filtre. Il n'est pas insoluble dans l'acide azotique et dans l'eau régale très-faibles, parce que ces réactifs font passer à l'état de sesquioxyde une partie du protoxyde d'urane.

L'arséniate a les mêmes propriétés que le phosphate; il est un peu moins insoluble dans l'acide chlorhydrique étendu, et plus gélatineux lorsqu'il est produit en présence de l'acide acétique.

On a proposé d'utiliser pour le dosage de l'acide phosphorique l'insolubilité du phosphate de protoxyde d'urane dans l'acide chlorhydrique faible; mais on a dû renoncer à ce mode de précipitation de l'acide phosphorique, en raison des difficultés qu'on éprouve à préparer, et surtout à conserver, une dissolution d'urane qui renferme seulement le protoxyde de ce métal.

Caractères principaux. — Les principaux caractères des dissolutions vertes de protoxyde d'urane sont les suivants :

Les alcalis et l'ammoniaque produisent des précipités bruns de protoxyde hydraté, insoluble dans un excès de réactifs, mais devenant rapidement jaune au contact de l'air; le protoxyde, en se

peroxydant à l'air, au contact des alcalis, produit des uranates de potasse, de soude ou d'ammoniaque ; ces composés sont également insolubles dans l'eau.

Les carbonates alcalins produisent des précipités bruns dont on ne connaît pas exactement la composition ; ils sont insolubles dans l'eau et dans les carbonates alcalins. Exposés au contact de l'air, ils s'altèrent assez rapidement, ils deviennent jaunes et en même temps solubles dans les carbonates alcalins et dans le carbonate d'ammoniaque ; les dissolutions sont colorées en jaune.

L'acide oxalique précipite à peu près complétement l'urane dans les liqueurs presque neutres ; le précipité est vert, et peu altérable à l'air ; il se dissout assez facilement dans l'acide chlorhydrique concentré ; il reparaît lorsqu'on sature l'acide par l'ammoniaque.

Le phosphate de soude produit un précipité gélatineux, d'un vert plus ou moins foncé, suivant le degré de concentration des liqueurs ; la précipitation est complète lorsque la dissolution de protoxyde d'urane est peu acide ; le précipité ne disparaît que difficilement quand on le traite par l'acide chlorhydrique un peu concentré.

L'arséniate de soude donne également un précipité vert, très-gélatineux ; la précipitation du protoxyde d'urane est complète seulement lorsque la liqueur est à peu près neutre ; l'arséniate de protoxyde d'urane peut être dissous entièrement par l'acide chlorhydrique.

L'hydrogène sulfuré ne produit aucun précipité ; la dissolution reste parfaitement claire si on parvient à éviter tout à fait le contact de l'air ; elle devient *louche* dans le cas contraire, mais cet effet est produit par l'action de l'air sur le réactif ; le trouble provient du soufre qui reste en suspension.

Le sulfhydrate d'ammoniaque précipite incomplétement l'urane à l'état de sulfure brun, se déposant très-lentement ; la liqueur est colorée en brun ; le précipité s'altère dès qu'il est mis en contact avec l'air ; il devient jaune en passant à l'état d'uranate d'ammoniaque.

SESQUIOXYDE D'URANE. U^2O^3.

Le sesquioxyde, auquel on donne souvent le nom d'*acide uranique*, est connu principalement en combinaison avec les acides

ou avec les bases. On ne l'obtient que très-difficilement à l'état d'hydrate pur, et plus difficilement encore à l'état d'oxyde anhydre. Les difficultés proviennent, d'une part, de l'affinité que possède l'oxyde d'urane pour les alcalis et pour l'ammoniaque, d'autre part, de la facilité avec laquelle l'oxyde abandonne une partie de son oxygène, lorsqu'on cherche à lui enlever l'eau d'hydratation par la chaleur.

L'hydrate est d'un beau jaune, insoluble dans l'eau; cependant il rougit nettement la teinture de tournesol. Chauffé lentement jusqu'à 300 degrés, il perd progressivement l'eau combinée, et devient d'un rouge-brique assez foncé. Sous l'action d'une chaleur un peu plus forte, il abandonne une partie de son oxygène, et devient d'un vert presque noir. Chauffé dans l'hydrogène, il est amené très-facilement à l'état de protoxyde. L'hydrate, encore humide ou simplement desséché au-dessous de 100 degrés, se combine facilement avec les acides et avec les alcalis; l'oxyde anhydre entre plus difficilement en combinaison avec les acides, et surtout avec les alcalis.

L'oxyde intermédiaire, qu'on obtient par calcination prolongée du sesquioxyde dans une atmosphère non réductrice, paraît inaltérable par les dissolutions alcalines étendues; il est décomposé par les acides non oxydants, lorsqu'ils sont concentrés, et n'est complétement dissous qu'après un certain temps; les dissolutions contiennent des sels de protoxyde et de sesquioxyde; les acides oxydants l'attaquent au contraire avec rapidité, mais en le faisant d'abord passer à l'état de sesquioxyde.

Le sesquioxyde d'urane contient :

Urane	83,16
Oxygène	16,84
	100,00

L'hydrate renferme 2 équivalents d'eau pour 3 équivalents d'oxyde; sa composition est représentée par la formule U^2O^3+2HO; il renferme :

Sesquioxyde d'urane	88,81
Eau	11,19
	100,00

SELS DE SESQUIOXYDE D'URANE. — URANATES.

Le sesquioxyde d'urane se comporte comme acide assez énergique avec les bases fortes, les composés sont insolubles dans l'eau. Il forme avec la plupart des acides des combinaisons nettement définies ; presque toutes sont solubles et cristallisables ; elles présentent une particularité très-remarquable ; les composés qui ont le plus de tendance à se produire se rapportent à la formule générale $A + U^2O^3 + Aq$, dans laquelle A représente un seul équivalent de l'acide minéral ou organique. De plus, les dissolutions de l'oxyde d'urane dans les acides forment avec les bases fortes, notamment avec les alcalis, des sels doubles solubles et cristallisables, dont la composition permet de considérer l'oxyde d'urane comme acide. Les faits portent à faire admettre que l'oxyde d'urane ne se comporte pas réellement comme une base avec les acides ; il se combine avec eux en conservant le caractère d'acide faible. Nous donnerons cependant à ces combinaisons le nom de sels de sesquioxyde d'urane.

Sels de sesquioxyde d'urane. — L'oxyde d'urane se combine avec presque tous les acides ; les composés sont généralement solubles et cristallisables ; le phosphate et l'arséniate sont à peu près seuls insolubles dans l'eau ; ils se dissolvent avec facilité dans les acides faibles, et même dans un certain nombre de dissolutions salines, notamment dans celles des phosphates et des arséniates alcalins.

On peut obtenir, avec quelques acides, des sels d'urane nettement cristallisés, dont la composition se rapporte à la formule $3A + U^2O^3 + Aq$; mais il faut pour cela que l'acide soit en grand excès dans la liqueur dans laquelle se forment les cristaux ; dans des dissolutions faiblement acides, les cristaux qui se forment ordinairement ne renferment que 1 équivalent d'acide pour 3 équivalents de sesquioxyde d'urane.

Les dissolutions acides qui contiennent le sesquioxyde d'urane sont d'un jaune très-foncé lorsqu'elles sont concentrées ; la teinte jaune est encore très-sensible dans des liqueurs qui renferment quelques milligrammes d'urane. Les caractères principaux de ces dissolutions sont les suivants :

Les alcalis caustiques et l'ammoniaque produisent des préci-

pités d'un jaune plus ou moins orangé ; leur coloration dépend principalement du degré de concentration des liqueurs. Ils sont gélatineux, difficiles à laver ; ils passent à travers les pores du papier lorsqu'on cherche à les recueillir sur un filtre, après les avoir lavés par décantations avec de l'eau froide. On ne peut réussir la filtration et le lavage sur le filtre qu'après avoir fait chauffer pendant longtemps à l'ébullition, et après avoir laissé les précipités se rassembler nettement par un repos prolongé. Ces précipités contiennent le sesquioxyde d'urane combiné avec les alcalis ou avec l'ammoniaque. Ce sont de véritables composés salins, des uranates bien définis. Ils sont insolubles dans les alcalis et dans l'ammoniaque ; ils se dissolvent avec la plus grande facilité dans les acides ; les liqueurs laissent déposer, par concentration convenable, des sels doubles, qui sont souvent en cristaux très-nets.

Les carbonates alcalins et le carbonate d'ammoniaque produisent des précipités jaunes, qui se dissolvent rapidement dans un faible excès de réactifs. Les dissolutions sont jaunes, un peu plus colorées que les liqueurs renfermant les sels acides d'urane ; elles ne se troublent pas lorsqu'on les fait chauffer à l'ébullition [1]. On n'en précipite qu'une partie de l'urane à l'état d'uranate, en leur ajoutant un excès assez grand d'alcalis caustiques ou d'ammoniaque.

En traitant par les carbonates alcalins, ou par le carbonate d'ammoniaque, les uranates alcalins récemment précipités, on en dissout une proportion plus ou moins forte, suivant l'excès de carbonate employé ; mais il est bien difficile d'arriver à dissoudre la totalité des uranates. Il faut donc éviter avec soin de se servir de dissolutions contenant en même temps des alcalis et des carbonates, lorsqu'on cherche à obtenir une réaction nette dans une liqueur alcaline, c'est-à-dire la dissolution ou la précipitation complète du sesquioxyde d'urane.

En présence des acides organiques, la précipitation totale de l'oxyde d'urane par les alcalis ne réussit pas toujours ; quelquefois même ces réactifs ne produisent aucun précipité ; les matières organiques non acides ont également presque toutes une influence analogue sur la précipitation des uranates alcalins.

[1] Lorsqu'on chauffe longtemps à l'ébullition la dissolution obtenue par le carbonate d'ammoniaque, il faut ajouter de temps en temps une certaine quantité de ce réactif.

Le phosphate de soude produit un précipité jaunâtre, presque blanc, très-gélatineux, partiellement soluble dans les acides étendus, complétement soluble dans l'acide chlorhydrique un peu concentré ; il se dissout en proportion appréciable dans quelques dissolutions salines.

Lorsqu'on cherche à utiliser l'insolubilité du phosphate de protoxyde d'urane dans des liqueurs faiblement acides, il importe de s'assurer au préalable que le sel de protoxyde, employé comme réactif, ne contient pas de sesquioxyde ; car, en présence de ce sesquioxyde, l'existence d'une certaine quantité d'urane dans la liqueur acide ne serait plus une preuve de la précipitation totale de l'acide phosphorique.

Le phosphate de sesquioxyde d'urane, récemment précipité, se dissout partiellement dans les carbonates alcalins en dissolutions un peu concentrées ; il n'est réellement insoluble que dans les liqueurs tout à fait neutres. L'arséniate correspondant a des propriétés analogues ; il est plus gélatineux, et notablement plus soluble dans les acides faibles.

L'hydrogène sulfuré ne produit aucun précipité dans les liqueurs neutres ou acides ; il ne paraît pas se comporter comme réductif sur le sesquioxyde ; les liqueurs restent jaunes ; elles se troublent et deviennent louches, seulement dans le cas où l'hydrogène sulfuré est partiellement décomposé par l'oxygène de l'air, ou par les acides oxydants que renferme la dissolution d'urane.

Le sulfhydrate d'ammoniaque agit différemment, suivant les conditions de l'expérience ; dans une liqueur neutre, il produit un précipité brun de sulfure d'urane, qui se rassemble avec une grande lenteur ; la liqueur claire qui surmonte le précipité est colorée en brun assez foncé, et contient une certaine proportion de sulfure en dissolution.

Lorsqu'on laisse pendant quelque temps le précipité dans le sulfhydrate, en bouchant la fiole pour éviter l'action de l'air, le précipité devient d'un beau rouge ; mais la liqueur reste brune, et passe ainsi colorée à travers le filtre. Le précipité devenu rouge est inaltérable à l'air, tandis que le sulfure brun s'altère au contact de l'air avec autant de rapidité que le sulfure de manganèse. La dissolution colorée traitée par l'acide chlorhydrique laisse déposer du soufre, et prend une teinte rougeâtre au mo-

ment où la décomposition du sulfure alcalin est presque terminée ; mais il est impossible de précipiter le sulfure d'urane, même en prenant les plus grandes précautions pour arriver strictement à la saturation de l'ammoniaque par l'acide chlorhydrique.

Le précipité brun et le composé rouge se dissolvent immédiatement dans les acides, le premier avec dégagement d'hydrogène sulfuré, le second avec un très-faible dégagement d'hydrogène sulfuré et avec un dépôt de soufre assez abondant.

Dans une dissolution d'urane faiblement acide, le sulfhydrate d'ammoniaque, employé en petite quantité, donne un précipité complexe, d'un brun bleuâtre ou violacé, dont la couleur ne change pas, même après plusieurs jours de contact avec le sulfhydrate ; la liqueur est colorée en brun. La nature du précipité n'a pas été déterminée : il est presque aussi altérable à l'air que le sulfure brun.

Lorsqu'on verse d'abord de l'ammoniaque, et ensuite du sulfhydrate, dans une dissolution acide d'urane, il se forme un précipité jaune d'uranate d'ammoniaque ; il devient lentement brun, et ensuite rouge, en présence du sulfhydrate en excès. Si la liqueur acide renferme de l'acide phosphorique, le précipité jaune de phosphate d'urane conserve sa couleur, même après une digestion de plusieurs jours dans le sulfhydrate ; la précipitation de l'urane n'est pas complète, la liqueur reste colorée en brun plus ou moins foncé.

Uranates. — Le sesquioxyde d'urane peut se combiner avec presque tous les oxydes métalliques ; tous ces composés sont insolubles dans l'eau, très-aisément solubles dans la plupart des acides ; plusieurs d'entre eux se dissolvent en petite quantité dans les dissolutions de certains sels ; ainsi, par exemple, l'uranate d'ammoniaque est un peu soluble dans une liqueur chargée de sel ammoniac.

En se combinant avec les bases énergiques, le sesquioxyde d'urane acquiert beaucoup de stabilité ; les uranates de potasse et de soude peuvent être chauffés au rouge très-vif sans qu'il y ait décomposition.

L'uranate d'ammoniaque peut être chauffé jusqu'à 200 degrés sans perdre de l'ammoniaque ; mais au rouge sombre, et dans un creuset fermé, il se décompose, et l'ammoniaque agit partiel-

lement comme réductif sur l'oxyde d'urane ; l'oxyde qui reste dans le creuset ne contient pas beaucoup plus d'oxygène que le protoxyde.

Lorsqu'on verse de l'ammoniaque dans une liqueur acide qui renferme, avec le sesquioxyde d'urane, des alcalis, des terres alcalines, de l'oxyde de zinc, etc., c'est-à-dire des oxydes qui, seuls, ne seraient pas précipités par l'ammoniaque, le précipité contient toujours une proportion appréciable de toutes les bases que renferme la liqueur acide. Cependant, en dissolvant le précipité dans un acide, et en recommençant plusieurs fois la précipitation par l'ammoniaque, on parvient à obtenir l'uranate d'ammoniaque à peu pès pur.

Le sesquioxyde d'urane, combiné avec les bases, est encore réduit par l'hydrogène, et ramené en totalité à l'état de protoxyde ; la réduction est difficile lorsqu'on opère sur les uranates alcalins ; elle est relativement assez facile lorsque l'oxyde d'urane est combiné avec les terres alcalines, et surtout avec des oxydes métalliques réductibles par l'hydrogène.

Chalumeau. — L'oxyde d'urane se reconnaît avec facilité au chalumeau, lorsqu'il est à peu près pur, mais ses caractères sont assez difficiles à distinguer lorsqu'il est accompagné d'oxydes métalliques colorant fortement les flux.

Avec le borax et avec le sel de phosphore, à la flamme extérieure, il donne des verres parfaitement fondus, d'un très-beau jaune, devenant légèrement verdâtres par refroidissement lorsqu'on a opéré sur le charbon. A la flamme intérieure, les verres jaunes changent presque immédiatement de couleur et deviennent d'un très-beau vert ; la nuance est plus belle et plus franche avec le sel de phosphore qu'avec le borax.

§ 2. — Dosage de l'urane.

La détermination de l'urane dans les minéraux ne peut être faite avec exactitude que dans un très-petit nombre de cas particuliers ; et malheureusement les difficultés que présentent les séparations et le dosage sont presque insurmontables pour les phosphates ; ce sont les espèces minérales de l'urane qui offrent les

cristaux les plus nets, et pour lesquelles la détermination exacte de l'urane et de l'acide phosphorique offrirait le plus d'intérêt. Nous examinerons maintenant le dosage de l'urane dans quelques circonstances spéciales.

Oxyde d'urane. — Acide azotique. — Considérons d'abord le cas le plus simple; il s'agit de doser l'urane dans une liqueur acide, azotique ou chlorhydrique, ne contenant pas d'autres métaux. On verse dans la liqueur un grand excès d'ammoniaque et on fait chauffer à peu près à 100 degrés, pendant environ vingt-quatre heures : on ajoute de temps en temps un peu d'ammoniaque, pour remplacer celle qui est volatilisée par l'action de la chaleur.

L'urane est entièrement précipité à l'état d'uranate d'ammoniaque, et ce composé se rassemble assez nettement au fond de la fiole, après quelques heures de repos. On décante la liqueur claire et on fait passer le précipité sur un filtre. Dans le cas tout spécial que nous considérons ici, il n'est pas utile de laver l'uranate; on le laisse imprégné de sels ammoniacaux. On sèche à 100 degrés, on brûle le papier séparément, puis on calcine lentement, et jusqu'au rouge, le précipité, auquel on a réuni les cendres du filtre. La chaleur doit être ménagée avec beaucoup d'attention dans le commencement de la calcination, afin que les sels ammoniacaux puissent être décomposés et volatilisés sans perte d'oxyde d'urane. Lorsque les fumées ont disparu complétement, on doit chauffer plus vivement, pousser la chaleur jusqu'au rouge, et maintenir la capsule à cette température pendant un quart d'heure au moins.

Le sesquioxyde perd par calcination une partie de son oxygène, et se trouve ramené à un état d'oxydation un peu variable, différant ordinairement très-peu de celui que représente la formule $UO + U^2O^3$, oxyde intermédiaire qui renferme 84,78 pour 100 d'urane. On peut admettre, sans crainte d'erreur appréciable, que l'oxyde obtenu par calcination contient cette proportion de métal ; la différence qui existe entre sa composition réelle et celle de l'oxyde U^3O^4 est presque toujours négligeable, toutes les fois du moins qu'on a chauffé longtemps au rouge et dans une atmosphère non réductrice.

L'erreur qui résulte de cette différence est d'ailleurs beaucoup

plus faible que celle qui peut être commise dans la précipitation de l'uranate d'ammoniaque. Ainsi que nous l'avons déjà dit, ce composé n'est pas tout à fait insoluble dans les dissolutions concentrées des sels ammoniacaux; si donc on n'a pas l'attention d'opérer sur une liqueur très-étendue, et ne contenant pas une proportion trop forte d'acide, il reste en dissolution une petite quantité d'urane. De plus, l'uranate d'ammoniaque passe facilement à travers les pores du papier, même après avoir été chauffé longtemps à 100 degrés dans une liqueur ammoniacale, à moins que la liqueur ne renferme une proportion notable de sels ammoniacaux. On est donc exposé à ne pas recueillir la totalité de l'urane sur le filtre, dans deux circonstances différentes, lorsque la liqueur ne contient pas assez et lorsqu'elle contient trop de sels ammoniacaux. Les limites dans lesquelles il faut se tenir, relativement au degré d'extension de la liqueur et de la proportion des sels ammoniacaux, ne peuvent être indiquées que par l'expérience.

On peut du reste écarter aisément la première cause d'erreur dont nous avons parlé, et que nous considérons comme la moins importante, en amenant l'urane à un état d'oxydation parfaitement défini, à l'état de protoxyde. Après avoir pesé l'oxyde obtenu par calcination prolongée, on le soumet à l'action de l'hydrogène pur et sec, en chauffant au rouge pendant au moins une heure. On laisse refroidir dans l'hydrogène; on pèse l'oxyde, dont la composition se rapporte très-exactement à la formule UO.

Oxyde d'urane et acide phosphorique. — Considérons maintenant le dosage de l'urane précipité à l'état de phosphate de sesquioxyde; nous reviendrons dans le paragraphe suivant sur l'analyse des minéraux phosphatés. On arrive à enlever la plus grande partie, mais non pas la totalité, de l'acide phosphorique à l'oxyde d'urane par fusions répétées avec de la potasse caustique, en traitant chaque fois la matière fondue par l'eau bouillante.

Cette méthode est longue, pénible, et de plus imparfaite; elle laisse toujours un peu d'acide phosphorique avec l'oxyde d'urane; elle donne, pour les dosages approximatifs de l'acide et de l'oxyde, d'un côté une liqueur alcaline d'un volume considérable, contenant une énorme proportion d'alcali, d'un autre côté l'oxyde d'urane engagé dans une combinaison (uranate de po-

tasse) dont il est assez difficile de le séparer. Nous donnerons cependant quelques détails sur cette méthode.

Le phosphate d'urane est fondu au creuset d'argent, avec 6 parties de potasse pure; on maintient les matières en fusion pendant une demi-heure; après refroidissement on traite par l'eau, et on porte à l'ébullition pendant plusieurs heures. On attend ensuite que l'uranate de potasse, retenant encore de l'acide phosphorique, se soit bien rassemblé au fond de la capsule de porcelaine ; on décante la liqueur alcaline ; on dessèche le précipité et le liquide qui sont restés dans la capsule, et on détache le mieux possible le résidu desséché, qui adhère assez fortement aux parois. On le fond de nouveau avec de la potasse, et on traite par l'eau. On opère de la même manière sur le nouveau résidu.

On peut admettre, en général, qu'après ces trois fusions successives l'uranate de potasse ne retient plus qu'une proportion négligeable d'acide phosphorique. Il reste à doser l'acide dans les liqueurs alcalines, et l'oxyde d'urane dans le dernier résidu, considéré comme de l'uranate de potasse pur.

Acide phosphorique. — On acidifie les liqueurs par l'acide azotique, et on précipite l'acide phosphorique par l'azotate de bismuth. La précipitation est bien complète, et la principale difficulté qu'on rencontre dans le dosage résulte de la présence d'un énorme excès d'azotate alcalin, ce qui rend les lavages longs et pénibles.

Oxyde d'urane. — L'uranate de potasse est dissous dans l'acide azotique ; la liqueur acide est traitée par un grand excès d'ammoniaque, et chauffée à l'ébullition pendant vingt-quatre heures ; pendant tout ce temps l'ammoniaque doit être maintenue en très-grand excès. On laisse refroidir, et on décante la liqueur claire. Le précipité est un mélange irrégulier des deux uranates de potasse et d'ammoniaque ; le mélange est facile à constater par la différence de couleur des deux sels ; l'uranate de potasse est orangé, l'uranate d'ammoniaque est d'un jaune assez pâle.

On dissout ce mélange dans l'acide azotique, on recommence la précipitation par l'ammoniaque, et on répète ces opérations jusqu'à ce qu'on puisse espérer, d'après la couleur du précipité, que la potasse a été complétement remplacée par l'ammoniaque dans sa combinaison avec l'oxyde d'urane. Le précipité d'uranate d'ammoniaque est alors traité comme nous l'avons indiqué pré-

cédemment; on pèse l'oxyde U^3O^4, calciné au rouge dans une atmosphère non réductrice, ou bien le protoxyde après réduction par l'hydrogène.

Observations. — Ces opérations si longues ne donnent qu'une approximation pour l'oxyde d'urane et pour l'acide phosphorique; pour tous les deux les pesées sont rendues incertaines par des causes d'erreur agissant dans des sens différents, en sorte qu'on n'a pas même la possibilité de corriger les nombres obtenus en les comparant au poids du phosphate mis en expérience.

Pour l'acide phosphorique, nous signalerons comme causes d'erreur : d'un côté la séparation incomplète de l'oxyde d'urane et les pertes de matières qui sont presque inévitables dans les fusions répétées; d'un autre côté, la difficulté de laver complétement le phosphate de bismuth, précipité dans une liqueur qui renferme beaucoup d'azotate alcalin. Ces causes d'erreur sont de sens contraires, mais il n'est pas du tout certain qu'il y ait compensation entre elles.

Pour l'oxyde d'urane, on a de même, d'une part, des pertes appréciables dans les opérations multipliées, et d'autre part, un excès de poids résultant de l'alcali et de l'acide phosphorique, que l'oxyde retient en proportion peut-être assez notable. L'impureté de l'oxyde d'urane ne peut pas être évitée : dans chacune des fusions successives avec la potasse, l'alcali n'enlève qu'une partie de l'acide phosphorique; dans les précipitations successives par l'ammoniaque, ce réactif ne déplace qu'une portion de l'alcali fixe : on ne peut pas cependant multiplier au delà d'une certaine limite et les fusions avec l'alcali, et les précipitations par l'ammoniaque.

Autre méthode.

Quelques chimistes pensent qu'on arrive plus complétement à la séparation de l'acide phosphorique en fondant le phosphate d'urane avec de la potasse et avec un réactif alcalin capable d'agir comme réductif pendant la fusion, et de ramener la totalité de sesquioxyde à l'état de protoxyde d'urane. Le protoxyde, produit par voie sèche, n'étant pas gélatineux comme l'uranate de potasse, ne retient pas aussi énergiquement l'acide phosphorique. Cette opinion peut être vraie, mais nous devons dire qu'on n'a pas fait à ce sujet d'expériences bien précises, et que le protoxyde d'urane a pour l'acide phosphorique une affinité au moins aussi grande que celle du sesquioxyde. De plus, le protoxyde ne se combinant

pas avec l'alcali, on met en jeu des affinités moins puissantes pour effectuer la séparation. Nous dirons seulement quelques mots de cette méthode.

On mélange intimement le phosphate d'urane avec 3 parties de carbonate de potasse et avec 3 parties de cyanure de potassium : le tout est chauffé jusqu'au rouge dans un creuset de platine et dans une atmosphère non oxydante : on peut opérer dans un four de calcination, ou à la flamme du gaz, mais l'opération ne réussirait pas sous le moufle. On prolonge la fusion des matières pendant un quart d'heure ou vingt minutes : on laisse ensuite refroidir, et on traite par l'eau bouillante. La partie insoluble est du protoxyde d'urane, qui retient seulement un peu d'acide phosphorique et de potasse.

On doit négliger la proportion d'acide qu'il retient encore ; quant à l'alcali, on peut l'en purifier assez aisément : on dissout l'oxyde dans l'acide azotique, et on précipite par l'ammoniaque : on pèse l'urane, après calcination prolongée de l'uranate d'ammoniaque, à l'état d'oxyde intermédiaire, U^3O^4.

Oxyde d'urane et acide arsénique. — La détermination de l'urane en présence de l'acide arsénique offre des difficultés analogues à celles que nous venons de signaler. On arrive à la séparation approximative en faisant agir à plusieurs reprises la potasse caustique en grand excès et en opérant par voie sèche. Cependant on peut réussir la séparation par voie humide, en employant l'hydrogène sulfuré, réactif qui ne peut pas servir pour enlever l'acide phosphorique à l'oxyde d'urane.

L'arséniate est dissous dans l'acide chlorhydrique ; dans cette liqueur, l'acide arsénique est ramené à l'état d'acide arsénieux par l'action prolongée de l'acide sulfureux ; ce réactif est ensuite expulsé par la chaleur, et l'arsenic précipité à l'état de sulfure par l'hydrogène sulfuré. L'urane reste entièrement en dissolution. Le sulfure d'arsenic étant séparé par filtration et convenablement lavé, on procède aux deux dosages de l'arsenic et de l'urane. Nous avons exposé dans notre premier volume les précautions qu'il faut prendre pour arriver à la précipitation complète et à la détermination exacte de l'arsenic, nous nous occuperons ici seulement du dosage de l'urane.

On chauffe la liqueur acide pour expulser l'hydrogène sulfuré

et pour rassembler le soufre; on filtre pour séparer ce dernier : l'oxyde d'urane est alors, seul oxyde, dans une dissolution qui renferme des acides chlorhydrique et sulfurique. Ce dernier acide rend assez difficile la précipitation complète de l'oxyde d'urane par l'ammoniaque : on n'arrive à ce résultat qu'en faisant agir l'ammoniaque en très-grand excès et pendant un temps très-long. On est certain que tout l'urane est précipité lorsque la liqueur ammoniacale ne présente plus de coloration jaune.

Cette première difficulté étant surmontée, il en reste encore une autre presque aussi grande : l'uranate d'ammoniaque retient un peu d'acide sulfurique ; il est imprégné de sulfate d'ammoniaque, qu'on ne peut pas lui enlever par des lavages prolongés, en raison de la facilité avec laquelle l'uranate passe à travers les pores des filtres. On lave d'abord le précipité avec de l'eau contenant un peu de sel ammoniac ; on sèche, on brûle le papier seul, et on calcine l'uranate avec les cendres dans un creuset fermé. On chauffe d'abord lentement, pour volatiliser le sel ammoniac, on élève ensuite la chaleur jusqu'au rouge très-vif, afin de décomposer le sulfate d'ammoniaque : il faut ensuite calciner longtemps l'oxyde d'urane dans une capsule de platine et dans une atmosphère oxydante, dans le but d'amener le métal à un état d'oxydation à peu près déterminé. Il n'est pas utile de soumettre l'oxyde ainsi obtenu à l'action de l'hydrogène, on doit admettre qu'il répond exactement à la formule U^3O^4.

Oxyde d'urane et alcalis. — On peut avoir à déterminer l'oxyde d'urane contenu dans une dissolution qui renferme des sels alcalins, ou bien à faire l'analyse d'un uranate alcalin : dans le premier cas on doit tenir compte des alcalis seulement pour les difficultés qu'ils apportent à la précipitation et au dosage de l'urane ; dans le second cas, il importe de conduire les opérations de telle manière qu'on puisse doser ou du moins évaluer les alcalis avec une exactitude suffisante.

Considérons d'abord le cas d'une liqueur acide contenant l'oxyde d'urane et des alcalis, dans laquelle il s'agit seulement de doser l'urane. Premier cas.

On procède comme nous l'avons indiqué précédemment ; on précipite l'urane par l'ammoniaque ; l'uranate entraînant une proportion plus ou moins considérable d'alcalis, on le redissout

par l'acide azotique après l'avoir lavé par décantations ; on précipite de nouveau par l'ammoniaque. On recommence ces opérations, dissolution par l'acide azotique, précipitation par l'ammoniaque, jusqu'à ce que la couleur uniforme du précipité vienne démontrer que l'uranate d'ammoniaque ne contient plus qu'une quantité négligeable d'alcalis fixes. On pèse alors l'urane, soit à l'état d'oxyde intermédiaire U^3O^4, après calcination au contact de l'air, soit à l'état de protoxyde, après réduction par l'hydrogène.

Second cas. Lorsqu'il s'agit d'analyser un uranate alcalin, on peut encore suivre la même marche, doser à peu près exactement l'urane, calculer ensuite la proportion de sesquioxyde, et faire par différence l'évaluation des alcalis, en comparant le poids du sesquioxyde d'urane au poids total de l'uranate calciné. Il ne faut pas chercher à déterminer directement les alcalis ; ils sont contenus dans une liqueur très-étendue, renfermant une énorme proportion de sels ammoniacaux ; il serait bien difficile d'éviter des pertes appréciables dans l'évaporation à sec et dans la décomposition de l'azotate d'ammoniaque.

Plusieurs chimistes ont conseillé d'opérer de la manière suivante : l'uranate est dissous dans l'acide azotique, la liqueur très-étendue est traitée par l'ammoniaque en grand excès ; le précipité est lavé par décantations avec de l'eau chargée d'azotate d'ammoniaque, puis reçu sur un filtre, séché et calciné. La matière ainsi obtenue est un mélange d'oxyde d'urane, ayant à peu près la composition U^3O^4, et d'uranate alcalin ; on la soumet à l'action de l'hydrogène sec, au rouge ; tout l'urane est ainsi ramené à l'état de protoxyde. Après refroidissement dans l'hydrogène on traite par l'eau, qui dissout l'alcali devenu libre, et laisse le protoxyde d'urane, seul insoluble ; on le pèse après dessiccation, ou mieux encore après une nouvelle calcination dans l'hydrogène.

En opérant ainsi, on peut obtenir assez exactement le dosage de l'urane, mais il faut toujours déterminer l'alcali par différence ; en effet, on perd pendant la réduction la plus grande partie de l'alcali, qui reste avec l'oxyde d'urane précipité par l'ammoniaque.

Oxyde d'urane et terres alcalines. — La séparation de l'oxyde d'urane et des terres alcalines offre des difficultés moins grandes que celles sur lesquelles nous venons d'insister. Considérons une

liqueur acide contenant de l'oxyde d'urane et de la chaux; cet exemple suffira pour montrer de quelle manière il faudrait opérer pour les autres terres alcalines.

On traite la liqueur par l'ammoniaque, on fait chauffer pendant quelques heures à l'ébullition, et on laisse le précipité se rassembler; on le lave par décantations, avec de l'eau chargée d'un peu d'azotate d'ammoniaque, jusqu'à ce qu'on puisse espérer d'avoir enlevé au précicipé l'azotate de chaux dont il est imprégné. On le reçoit alors sur un filtre, on sèche et on calcine.

La matière ainsi obtenue contient de l'oxyde d'urane et de la chaux, la terre alcaline étant en grande partie à l'état d'uranate. On soumet cette matière à l'action de l'hydrogène, au rouge ; on peut sans inconvénient employer une nacelle de platine, ce qui n'est pas possible lorsqu'on opère sur un mélange d'oxyde d'urane et d'uranate de potasse ou de soude. Après refroidissement dans l'hydrogène, on traite par l'acide chlorhydrique très-faible et froid. L'acide dissout aisément la totalité de la chaux, et laisse insoluble le protoxyde d'urane.

La séparation se trouve ainsi achevée d'une manière très-nette; on a d'un côté le protoxyde d'urane, dont la pesée donne pour le métal un dosage très-exact, et d'un autre côté, deux liqueurs, l'une ammoniacale, l'autre chlorhydrique, qui renferment toute la chaux. On réunit ces deux liqueurs, et on précipite la chaux par l'oxalate d'ammoniaque : on la pèse à l'état caustique.

Oxyde d'urane et alumine. — On n'a eu que bien rarement à examiner des dissolutions contenant de l'oxyde d'urane, de l'alumine, de l'yttria, etc... Les séparations ont été fort peu étudiées, et nous ne pouvons donner que très-peu de détails à leur sujet. Considérons comme seul exemple une liqueur chlorhydrique renfermant de l'oxyde d'urane et de l'alumine.

On sature l'excès d'acide par l'ammoniaque, mais en évitant d'ajouter assez de réactif pour produire un précipité; dans la dissolution, presque neutre, on met un grand excès de carbonate d'ammoniaque, et on chauffe à 60 degrés au plus, pendant vingt-quatre heures. L'alumine est assez nettement précipitée, mais l'urane n'est redissous que partiellement; après avoir lavé l'alumine par décantation, en employant de l'eau chargée de carbo-

nate d'ammoniaque, on la redissout dans l'acide chlorhydrique, et on recommence la précipitation par le carbonate.

L'alumine ainsi obtenue, lavée à deux ou trois reprises par décantation, et toujours avec de l'eau chargée de carbonate d'ammoniaque, ne retient plus qu'une quantité à peine appréciable d'oxyde d'urane; on peut la recueillir sur un filtre, la sécher, la calciner et la peser. On n'a cependant pour cette terre qu'une approximation, parce qu'on perd un peu d'alumine dans chacune des deux précipitations.

Pour doser l'urane contenu en dissolution dans le carbonate d'ammoniaque, il faut d'abord acidifier par l'acide azotique, chauffer jusqu'à l'expulsion totale de l'acide carbonique, précipiter l'oxyde d'urane par l'ammoniaque, et peser soit l'oxyde intermédiaire obtenu par calcination prolongée, soit le protoxyde produit par l'action de l'hydrogène.

La détermination de l'urane n'est pas plus exacte que celle de l'alumine; la petite quantité de cette terre qui n'est pas précipitée par le carbonate d'ammoniaque accompagne l'oxyde d'urane dans la dernière précipitation par l'ammoniaque; le poids de l'oxyde d'urane est donc peut-être un peu trop fort, tandis que celui de l'alumine est un peu trop faible.

La séparation des deux oxydes par le carbonate d'ammoniaque n'étant pas très rigoureuse, même après deux précipitations, l'exactitude des deux dosages ne pourrait résulter que d'une compensation entre l'alumine qui reste avec l'oxyde d'urane, et l'oxyde métallique que le carbonate d'ammoniaque n'enlève pas à l'alumine.

§ 3. — Minéraux de l'urane.

L'urane ne forme qu'un très-petit nombre d'espèces minérales; le *phosphate d'oxyde d'urane et de chaux;* le *phosphate d'oxyde d'urane et d'oxyde de cuivre;* la *pechblende*, qui est considérée comme du protoxyde; le *sulfate* et le *carbonate*, qui sont évidemment des produits d'altération de la pechblende par les agents atmosphériques. Ces minéraux se présentent sous forme de cristaux, de petites masses cristallines ou amorphes, d'efflorescences, dans quelques mines de galène argentifère ou d'oxyde d'étain, en

Bohême, en Saxe, en Hongrie, dans le Cornouailles, etc... La pechblende seule a été trouvée en quantité assez grande pour qu'on puisse la distinguer sous le nom de minerai d'urane.

PHOSPHATES D'URANE.

On distingue deux variétés de phosphates d'urane : l'*uranite*, qui renferme comme bases principales l'oxyde d'urane et la chaux ; la *chalcolite*, qui contient seulement des oxydes d'urane et de cuivre. Ces deux espèces minérales sont hydratées et se présentent ordinairement en lamelles cristallines très-belles.

Uranite. — Ce minéral a été signalé dans diverses localités, dans les trachytes, dans les roches feldspathiques, dans les gneiss, etc., au *Siebengebirge*, en *Bohême*, près d'*Autun* et de *Limoges*, en *Russie*, etc. Il se présente en lames rectangulaires, d'un très-beau jaune, d'un éclat nacré très-brillant ; sa densité varie de 3,05 à 3,19 ; il est très-tendre, et se laisse pulvériser aisément. Les acides azotique et chlorhydrique le dissolvent avec facilité.

Dans les divers échantillons qui ont été analysés, on a constaté la présence de quantités très-faibles de baryte, de magnésie, d'oxyde de manganèse ; mais ces bases proviennent très-probablement de mélanges accidentels ; l'espèce minérale pure est certainement le phosphate double hydraté d'oxyde d'urane et de chaux. Nous citerons les résultats obtenus dans l'analyse d'un échantillon provenant de *Saint-Symphorien*, près d'Autun.

Acide phosphorique	15,20
Oxyde d'urane	61,73
Chaux	5,88
Baryte	1,57
Magnésie	0,20
Oxyde d'étain	0,06
Eau	15,48
	100,12

Chalcolite. — Ce phosphate est analogue au précédent pour la forme cristalline, mais il en diffère par la densité, qui est de 3,50 à 3,60, et par sa couleur ; il est d'un très-beau vert émeraude. Les plus beaux échantillons ont été trouvés dans le Cornouailles,

près de *Redruth;* en Saxe, à *Schneeberg;* en Bohême, à *Joachimsthal*, etc.

L'analyse d'un échantillon du Cornouailles a donné les nombres suivants :

Acide phosphorique	15,57
Oxyde d'urane	61,29
Oxyde de cuivre	8,44
Eau	15,05
	100,35

Dans quelques localités les deux phosphates sont mélangés en proportions indéterminées ; les échantillons contiennent de la chaux et de l'oxyde de cuivre.

Analyse. — Nous prendrons pour exemple l'analyse d'un phosphate contenant de l'oxyde d'urane, de l'oxyde de cuivre, de la chaux, un peu de baryte et de magnésie. L'analyse comprend deux séries d'opérations qui sont faites successivement sur la même matière, et nécessairement sur un poids assez faible parce que le minéral est très-rare.

Détermination de l'eau. — On évalue l'eau contenue dans le phosphate en déterminant la perte éprouvée par calcination ; il faut chauffer un peu au-dessus du rouge sombre et dans une atmosphère oxydante, afin d'éviter la réduction partielle de l'oxyde de cuivre.

Le nombre obtenu ne donne pas très-exactement la proportion de l'eau, car l'oxyde d'urane perd probablement un peu de son oxygène, bien que l'oxyde combiné avec l'acide phosphorique soit beaucoup plus stable que l'oxyde isolé. On cherche à rendre cette cause d'erreur aussi faible que possible, en ne chauffant pas trop fort dans la calcination ; cependant il est toujours nécessaire de dépasser le rouge sombre pour expulser la totalité de l'eau combinée avec les phosphates.

Analyse. — La matière est traitée par la potasse, au creuset d'argent, comme nous l'avons indiqué dans le paragraphe précédent, pour la séparation de l'acide phosphorique et de l'oxyde d'urane. Après deux ou trois fusions successives avec un grand excès de potasse, on parvient à enlever aux bases à peu près la totalité de l'acide phosphorique.

L'acide phosphorique se trouve dans une liqueur très-étendue,

renfermant beaucoup d'alcali; on en fait la détermination par l'une des méthodes que nous avons exposées dans notre premier volume.

Les oxydes de cuivre et d'urane, la chaux, la magnésie, la baryte, restés insolubles dans l'eau, ne retiennent qu'une quantité très-faible d'acide phosphorique; on est forcé de la négliger pour les séparations et pour les dosages. On dissout les oxydes dans l'acide chlorhydrique, on fait arriver de l'hydrogène sulfuré dans la liqueur acide; le cuivre précipite seul à l'état de sulfure; on pèse le sulfure Cu^2S, obtenu par calcination au rouge sombre à l'abri du contact de l'air; nous indiquerons dans le quatrième volume les précautions qu'il faut prendre pour obtenir le dosage exact de ce métal.

Après avoir séparé le sulfure de cuivre par filtration, on chasse l'hydrogène sulfuré par la chaleur, on filtre de nouveau pour débarrasser la liqueur du soufre qui s'est rassemblé. On précipite l'oxyde d'urane par l'ammoniaque; on conserve la liqueur ammoniacale, dans laquelle reste une partie seulement des terres alcalines; l'autre partie se trouve avec l'oxyde d'urane.

Cet oxyde, lavé, séché, calciné, est soumis à l'action de l'hydrogène, et traité ensuite par l'acide chlorhydrique très-étendu. Cet acide faible, non oxydant, dissout aisément les terres alcalines, et laisse insoluble le protoxyde d'urane; on pèse le protoxyde, après l'avoir calciné de nouveau dans une atmosphère d'hydrogène. On réunit ensuite les deux dissolutions chlorhydrique et ammoniacale, qui contiennent les terres alcalines; on procède à la séparation et aux dosages de ces bases par les méthodes qui ont été indiquées dans le deuxième volume.

PECHBLENDE.

La *pechblende* existe en masses assez importantes dans un petit nombre de localités, notamment à *Johanngeorgenstadt*, à *Marienberg*, à *Schneeberg* (en Saxe), à *Przibram* et *Joachimsthal* (en Bohême), à *Retzbanya* (en Hongrie), etc., formant des veinules, ou même des veines un peu puissantes, dans des filons dont le remplissage est assez complexe.

Ce minéral contient l'urane à un état d'oxydation qui n'a pas encore pu être déterminé avec certitude, mais qui est certaine-

ment inférieur au sesquioxyde. Il est généralement amorphe; on n'en connaît pas de cristaux un peu nets, et la pechblende à texture cristalline est même assez rare.

L'oxyde d'urane est presque toujours mélangé de substances très-diverses, d'argile, de carbonate de chaux, de galène, de blende, de pyrite de fer, de pyrite arsenicale, de minerais de cobalt et de nickel, de cuivre gris, de sulfure d'antimoine. Ces mélanges plus ou moins intimes sont diversement colorés, en noir, en brun, en gris, en vert foncé, etc.; ils présentent les réactions les plus variables lorsqu'on les chauffe au chalumeau ou lorsqu'on les traite par les acides. En général, la proportion de l'oxyde d'urane est assez forte pour qu'on puisse aisément reconnaître cet oxyde au chalumeau. L'acide chlorhydrique ne dissout qu'une partie de l'urane, mais l'eau régale dissout aisément la totalité des métaux.

La teneur en urane varie entre les limites les plus étendues; elle descend rarement au-dessous de 50 pour 100, mais elle dépasse assez fréquemment 75 et même 80 pour 100; la densité varie avec la richesse du minerai, depuis 6,40 jusqu'à 8.

Analyse. — L'analyse complète de la pechblende ne peut présenter aucun intérêt, en raison du mélange assez intime de diverses espèces minérales; la présence des sulfures métalliques et des gangues terreuses s'oppose à ce qu'on puisse déterminer exactement l'état d'oxydation de l'urane; l'examen du minerai au laboratoire se réduit donc forcément à la recherche qualitative des métaux qui accompagnent l'urane, et au dosage exact de ce métal.

Nous ne pouvons pas entrer maintenant dans les détails des recherches qualitatives, et nous nous occuperons seulement de la détermination de l'urane.

Le minerai, convenablement porphyrisé, est d'abord grillé à une température modérée, un peu au-dessus du rouge sombre, et dans une atmosphère peu oxydante; on cherche à chasser le plus possible le soufre et l'arsenic des sulfures et des arséniures; et pour atteindre ce but, il importe d'éviter que l'oxygène n'arrive en abondance sur le minerai. Il est impossible d'empêcher qu'il se forme une certaine proportion de sulfates et d'arséniates; il faut tenir compte de leur présence dans le traitement du minerai grillé.

On attaque le minerai par l'acide chlorhydrique, en ajoutant peu à peu de l'acide azotique, jusqu'à ce que l'aspect de la matière indissoute indique que tous les métaux sont dans la dissolution chlorhydrique. On étend d'eau et on filtre; la partie insoluble, bien lavée à l'eau bouillante, peut être jetée, la liqueur acide doit seule être examinée. Comme l'argile a été partiellement attaquée par l'acide chlorhydrique, la liqueur contient un peu de silice et d'alumine, la chaux, les oxydes d'urane, de fer, de plomb, de zinc, de cuivre, de cobalt, de nickel, une proportion notable d'acide arsénique et d'acide azotique.

Il faut d'abord précipiter l'arsenic; à cet effet, on chauffe la liqueur jusqu'à 100 degrés, et on y fait arriver un courant assez rapide d'acide sulfureux; cet acide agit d'abord sur l'acide azotique, on voit se dégager des vapeurs rutilantes. Lorsqu'elles ont cessé, c'est-à-dire lorsque l'acide azotique a été complétement détruit, l'acide sulfureux peut exercer son action réductrice sur le peroxyde de fer et sur l'acide arsénique. On laisse refroidir la liqueur en continuant de faire arriver l'acide sulfureux, on bouche la fiole et on prolonge pendant deux ou trois jours l'action du réductif. On peut alors espérer que tout l'acide arsénique est ramené à l'état d'acide arsénieux: on chasse l'excès d'acide sulfureux par la chaleur, on fait arriver de l'hydrogène sulfuré, et on laisse agir ce gaz pendant plusieurs jours, en vérifiant de temps en temps que la liqueur en contient un excès suffisant.

On précipite ainsi complétement l'arsenic, le plomb, le cuivre, l'antimoine, et partiellement la silice, le zinc, le cobalt et le nickel[1]. On sépare le précipité par filtration, et on le soumet, lorsque cela est jugé convenable, aux recherches qualitatives qui sont propres à faire reconnaître la nature des métaux contenus. La liqueur filtrée est chauffée pendant quelque temps, jusqu'à ce que le soufre (provenant de la décomposition partielle de l'hydrogène sulfuré) soit rassemblé; on filtre de nouveau et on procède à la détermination de l'urane.

La liqueur chlorhydrique renferme, outre l'oxyde d'urane, un peu de silice et d'alumine, la chaux, les protoxydes de fer, de zinc, de cobalt, de nickel. Après avoir peroxydé le fer par

[1] Pour obtenir la précipitation complète du plomb par l'hydrogène sulfuré, il faut opérer sur une liqueur très-étendue d'eau.

l'acide azotique, on traite par l'ammoniaque, en opérant comme s'il s'agissait d'une dissolution d'azotate d'urane.

Le précipité produit par l'ammoniaque est très-complexe, il contient : la totalité de l'alumine et des oxydes de fer et d'urane, un peu de silice ; une partie des oxydes de zinc, de cobalt, de nickel ; une certaine quantité de chaux. Après l'avoir lavé avec de l'eau chargée d'un peu de sel ammoniac, on le sèche, on le calcine, et on le traite par l'hydrogène pur et sec, au rouge vif ; on doit faire passer le gaz assez rapidement, et prolonger son action pendant au moins deux heures. Après refroidissement dans l'hydrogène on traite la matière, d'abord par l'acide chlorhydrique très-étendu, ensuite par l'acide azotique faible et froid.

L'acide chlorhydrique dissout aisément la chaux, le fer, le cobalt, le nickel, et laisse insolubles le protoxyde d'urane, l'alumine et la silice. Il n'y a plus à tenir compte du zinc, car l'oxyde de zinc a été complétement réduit par l'hydrogène, et le métal a été entièrement volatilisé. La partie indissoute par l'acide chlorhydrique, protoxyde d'urane, alumine, silice, lavée par décantation et traitée par l'acide azotique très-étendu, laisse dissoudre l'oxyde d'urane seul.

On arrive donc à une liqueur azotique contenant la totalité de l'oxyde d'urane du minerai, et ne renfermant pas d'autres corps. On la traite par l'ammoniaque, en suivant la marche que nous avons indiquée dans le paragraphe précédent ; on pèse l'urane à l'état d'oxyde intermédiaire U^3O^4. Il est ordinairement peu utile de chercher à obtenir un dosage plus exact en soumettant cet oxyde à l'action de l'hydrogène.

SESQUIOXYDE HYDRATÉ. — SULFATE. — CARBONATE.

Ces trois espèces minérales paraissent provenir de l'altération de la pechblende par les agents atmosphériques ; elles n'ont encore été rencontrées qu'aux affleurements des filons qui contiennent de la pechblende, ou dans les parties de ces filons dans lesquelles les eaux venant de la surface ont pu pénétrer.

Sesquioxyde hydraté. — Ce minéral se présente en petites masses terreuses ou compactes ; sa couleur est assez variable, du jaune citron au brun rougeâtre ; sa densité est comprise entre

3,90 et 4,20. Il est facilement attaqué par l'acide chlorhydrique, et la dissolution renferme la totalité de l'urane à l'état de sesquioxyde.

Les analyses qui ont été faites jusqu'à présent ont donné des nombres très-différents ; elles démontrent que ce minéral contient principalement le sesquioxyde hydraté, irrégulièrement mélangé avec des corps très-divers, de l'argile, du phosphate et du carbonate de chaux, du sulfate et du carbonate de plomb, des oxydes de fer et de manganèse, de l'oxyde de zinc à l'état d'hydrocarbonate ou de silicate, etc.

Analyse. — L'analyse de ce minéral présente de grandes difficultés : heureusement il n'est pas utile de la faire d'une manière complète, puisque la proportion des différents corps mélangés varie entre des limites très-étendues dans les divers échantillons. Il convient de se borner, comme pour la pechblende, à la recherche qualitative des corps contenus, et à la détermination de l'oxyde d'urane : nous nous occuperons seulement de cette dernière. Les détails que nous donnerons dans les chapitres suivants indiqueront suffisamment de quelle manière on doit procéder aux recherches qualitatives.

Dosage de l'urane. — La présence d'une quantité appréciable d'arsenic complique beaucoup les opérations ; il est donc indispensable de s'assurer d'abord si le minéral contient assez d'arsenic pour qu'il soit nécessaire d'en tenir compte. Cette première recherche doit être faite sur 1 gramme seulement : la marche à suivre est celle que nous avons exposée dans le premier volume (chapitre de l'*Arsenic*). On dissout le minéral dans l'acide chlorhydrique ; on ajoute à la liqueur de $0^{gr},25$ à $0^{gr},30$ de peroxyde de fer ; on traite par l'ammoniaque : l'acide arsénique se trouve en totalité dans le précipité complexe que produit l'alcali volatil. Le précipité, bien lavé, est mis en digestion dans l'acide sulfurique pur ; cet acide, convenablement étendu d'eau, est essayé dans l'appareil de Marsh.

Lorsque les taches d'arsenic sont très-intenses et font reconnaître que le minéral renferme une quantité notable d'arsenic, il faut procéder à la détermination de l'urane en suivant une marche analogue à celle que nous avons exposée pour la pechblende ; les différences principales sont les suivantes :

1° Il est inutile de griller le minéral, puisqu'il ne renferme que des corps oxydés ;

2° Après avoir obtenu l'oxyde d'urane, il faut chercher s'il ne contient pas encore une proportion appréciable d'acide phosphorique.

Dans les échantillons qui ont été soumis à l'analyse, l'appareil de Marsh n'a indiqué que des traces d'arsenic, et le dosage de l'urane a pu être fait sans tenir compte de ce métalloïde ; c'est le cas que nous allons considérer.

On attaque 2 grammes du minéral par l'acide chlorhydrique un peu étendu ; une partie de l'argile reste seule insoluble ; on la sépare par filtration. Dans la liqueur acide on fait passer un courant d'hydrogène sulfuré, afin de précipiter complétement le plomb et le cuivre.

Après avoir filtré, et lavé le précipité, on chauffe la liqueur pour chasser l'hydrogène sulfuré et pour rassembler le soufre : dans la dissolution chlorhydrique filtrée, on peroxyde le fer et on ajoute de l'ammoniaque en grand excès : on lave le précipité avec de l'eau chargée d'un peu de sel ammoniac. Le précipité est analogue à celui qu'on obtient par le même réactif dans le traitement de la pechblende, mais il contient en outre de l'acide phosphorique et de l'oxyde de manganèse.

On le calcine au rouge et on le soumet à l'action de l'hydrogène ; l'acide phosphorique n'est pas décomposé, ou du moins ne l'est que dans une très-faible proportion. La matière retirée du tube, dans lequel la réduction a été faite, contient : le protoxyde d'urane, un peu de phosphate de chaux et de phosphates de protoxyde d'urane, d'alumine et de manganèse ; la plus grande partie de la chaux, de l'alumine, de la silice et du protoxyde de manganèse à l'état libre, le fer à l'état métallique, un peu de phosphure de fer. On la traite par l'acide chlorhydrique étendu et froid ; cet acide laisse insolubles le protoxyde d'urane et l'alumine, libres ou combinés avec l'acide phosphorique et la silice. Après avoir lavé par décantations cette partie insoluble, on la fait digérer dans l'acide azotique faible et froid ; le protoxyde d'urane se dissout lentement en passant à l'état de sesquioxyde. La dissolution ne renferme que très-peu d'alumine, de silice et d'acide phosphorique.

On opère sur la liqueur azotique comme si elle ne contenait

que de l'azotate d'urane ; on ajoute de l'ammoniaque en excès, on calcine le précipité au contact de l'air, et on pèse l'oxyde intermédiaire. Son poids donne une approximation généralement bien suffisante de la teneur en oxyde d'urane du minéral proposé. La petite quantité de silice, d'alumine et d'acide phosphorique que renferme cet oxyde intermédiaire est ordinairement à peine suffisante pour compenser les pertes qui ont été faites dans les opérations successives.

Il est cependant très-prudent de vérifier si ces corps étrangers sont réellement en proportion négligeable. Après avoir pesé l'oxyde impur, on le fond au creuset d'argent avec de la potasse (environ 4 parties) et avec un peu d'azotate de potasse. En reprenant par l'eau, on dissout à peu près la totalité de la silice, de l'alumine, de l'acide phosphorique; l'oxyde d'urane reste seul insoluble; mais il est combiné avec la potasse, et il reste à faire la séparation de l'alcali, avant de pouvoir peser l'oxyde métallique suffisamment pur.

Cette séparation est difficile, en sorte qu'on n'arrive pas avec certitude à une détermination plus exacte que la première. Cependant, comme il est possible de ne laisser avec l'oxyde d'urane qu'une proportion très-faible, presque négligeable, de potasse, la comparaison des nombres obtenus dans les deux pesées conduit, dans la plupart des cas, à une conclusion importante.

Lorsque les deux nombres présentent une différence très-petite, on est assuré que dans la première pesée on a considéré comme oxyde intermédiaire (U^3O^4) un oxyde qui ne contenait qu'une proportion presque négligeable de silice, d'alumine, d'acide phosphorique ; le résultat de la première pesée peut être admis comme suffisamment exact. Dans le cas contraire, lorsque le second nombre diffère notablement du premier, et lui est *inférieur*, on doit admettre le second nombre comme plus approché de la vérité. Il donne encore pour la teneur en sesquioxyde d'urane un résultat probablement trop fort, car le traitement par la potasse et par voie sèche ne sépare pas entièrement la silice, l'alumine et l'acide phosphorique, et les opérations ultérieures n'enlèvent pas à l'oxyde d'urane la totalité de l'alcali. Mais, dans ce cas, le second nombre obtenu est très-probablement plus approximatif que le premier.

Sulfate. — Johannite. — Le sulfate d'urane n'a été rencontré jusqu'à présent que dans les mines de *Joachimsthal* (Bohême), en petits cristaux octaédriques, d'un très-beau vert émeraude. Ces cristaux sont solubles dans l'eau ; ils contiennent l'acide sulfurique combiné avec le sesquioxyde d'urane et avec l'oxyde de cuivre. On a trouvé dans quelques échantillons une proportion notable de chaux ; cette terre alcaline se trouve à l'état de sulfate, irrégulièrement mélangé avec le sulfate double d'urane et de cuivre, qui paraît constituer l'espèce minérale pure. L'analyse de ce minéral peut être faite avec exactitude et ne présente aucune difficulté spéciale ; nous ne croyons pas qu'il soit utile de la décrire.

Nous ferons la même observation pour le carbonate, dont l'existence a été signalée dans la même localité. On le trouve à la surface de la pechblende, en petits cristaux lamellaires, d'un jaune citron, très-tendres, et facilement solubles dans les acides.

Le sulfate et le carbonate sont des espèces minérales très-rares, dont l'analyse est intéressante seulement pour les minéralogistes.

CHAPITRE VIII.

CÉRIUM. $Ce = 590,80$.

Le cérium est à peine connu à l'état métallique ; le seul procédé de préparation qui puisse en donner une quantité appréciable s'appuie sur la décomposition du chlorure par le potassium, et on ne peut pas s'attendre à obtenir le métal parfaitement pur en utilisant cette réaction. Il est en poudre brune, prenant un peu d'éclat sous le brunissoir, décomposant l'eau avec dégagement d'hydrogène, lentement à 0 degré, rapidement à la température de l'ébullition ; on doit le conserver dans l'huile de naphte.

Chauffé au contact de l'air, le cérium brûle vivement, produisant un oxyde dont la composition paraît être un peu variable, mais qui se rapproche beaucoup de celle que représente la formule Ce^3O^4. Le cérium forme avec l'oxygène plusieurs combinaisons ; deux d'entre elles seulement ont été convenablement étudiées : ce sont le protoxyde CeO, qui est une base très-puissante, et le sesquioxyde Ce^2O^3, base très-faible, produisant des sels fort peu stables.

Le cérium se combine directement avec le soufre à l'aide de la chaleur et forme un seul sulfure bien défini ; sa composition répond à celle du protoxyde. Le sulfure n'a pas encore pu être préparé par voie humide : on l'obtient assez facilement par voie sèche en faisant agir le sulfure de carbone sur l'oxyde de cérium chauffé jusqu'au rouge, ou même en chauffant l'oxyde de cérium avec un persulfure alcalin.

Le sulfure est en grains cristallins ou en écailles d'un jaune un peu verdâtre et d'un aspect analogue à celui de l'or mussif. Il est fusible, inaltérable à la température ordinaire, insoluble dans l'eau, décomposé très-facilement par les acides faibles non oxydants, avec dégagement d'hydrogène sulfuré. L'acide azotique concentré et l'eau régale bouillante l'attaquent encore plus facilement, en faisant passer la majeure partie du soufre à l'état

Sulfate. — Johannite. — Le sulfate d'urane n'a été rencontré jusqu'à présent que dans les mines de *Joachimsthal* (Bohême), en petits cristaux octaédriques, d'un très-beau vert émeraude. Ces cristaux sont solubles dans l'eau ; ils contiennent l'acide sulfurique combiné avec le sesquioxyde d'urane et avec l'oxyde de cuivre. On a trouvé dans quelques échantillons une proportion notable de chaux ; cette terre alcaline se trouve à l'état de sulfate, irrégulièrement mélangé avec le sulfate double d'urane et de cuivre, qui paraît constituer l'espèce minérale pure. L'analyse de ce minéral peut être faite avec exactitude et ne présente aucune difficulté spéciale ; nous ne croyons pas qu'il soit utile de la décrire.

Nous ferons la même observation pour le carbonate, dont l'existence a été signalée dans la même localité. On le trouve à la surface de la pechblende, en petits cristaux lamellaires, d'un jaune citron, très-tendres, et facilement solubles dans les acides.

Le sulfate et le carbonate sont des espèces minérales très-rares, dont l'analyse est intéressante seulement pour les minéralogistes.

CHAPITRE VIII.

CÉRIUM. $Ce = 590,80$.

Le cérium est à peine connu à l'état métallique ; le seul procédé de préparation qui puisse en donner une quantité appréciable s'appuie sur la décomposition du chlorure par le potassium, et on ne peut pas s'attendre à obtenir le métal parfaitement pur en utilisant cette réaction. Il est en poudre brune, prenant un peu d'éclat sous le brunissoir, décomposant l'eau avec dégagement d'hydrogène, lentement à 0 degré, rapidement à la température de l'ébullition ; on doit le conserver dans l'huile de naphte.

Chauffé au contact de l'air, le cérium brûle vivement, produisant un oxyde dont la composition paraît être un peu variable, mais qui se rapproche beaucoup de celle que représente la formule Ce^2O^4. Le cérium forme avec l'oxygène plusieurs combinaisons ; deux d'entre elles seulement ont été convenablement étudiées : ce sont le protoxyde CeO, qui est une base très-puissante, et le sesquioxyde Ce^2O^3, base très-faible, produisant des sels fort peu stables.

Le cérium se combine directement avec le soufre à l'aide de la chaleur et forme un seul sulfure bien défini ; sa composition répond à celle du protoxyde. Le sulfure n'a pas encore pu être préparé par voie humide : on l'obtient assez facilement par voie sèche en faisant agir le sulfure de carbone sur l'oxyde de cérium chauffé jusqu'au rouge, ou même en chauffant l'oxyde de cérium avec un persulfure alcalin.

Le sulfure est en grains cristallins ou en écailles d'un jaune un peu verdâtre et d'un aspect analogue à celui de l'or mussif. Il est fusible, inaltérable à la température ordinaire, insoluble dans l'eau, décomposé très-facilement par les acides faibles non oxydants, avec dégagement d'hydrogène sulfuré. L'acide azotique concentré et l'eau régale bouillante l'attaquent encore plus facilement, en faisant passer la majeure partie du soufre à l'état

d'acide sulfurique. Il ne se combine pas avec les sulfures alcalins, même par voie sèche.

On soupçonne l'existence d'un sulfure Ce^2S^3, correspondant au sesquioxyde, capable de se comporter comme sulfure acide vis-à-vis des sulfures alcalins; mais ce composé n'a pas été isolé et ne se forme jamais dans les opérations analytiques.

Le cérium se combine directement avec le chlore ; on a préparé deux chlorures qui correspondent pour leur composition au protoxyde et au sesquioxyde.

Le perchlorure ne s'obtient que par voie humide, en traitant à froid le peroxyde par l'acide chlorhydrique très-étendu; la dissolution est brune; elle se décolore et laisse dégager du chlore, lorsqu'on la chauffe même très-doucement; ce chlorure paraît moins stable encore que le sesquichlorure de manganèse.

Le protochlorure est blanc, fusible au rouge et peu volatil. Il est déliquescent et très-soluble dans l'eau; la dissolution peut être évaporée dans le vide, sans qu'il y ait décomposition du chlorure; mais, au contact de l'air, il y a toujours dégagement d'acide chlorhydrique, et le résidu de l'évaporation contient une certaine quantité d'oxyde. Le meilleur procédé de préparation du chlorure est de faire passer un courant de chlore sec sur du sulfure de cérium chauffé au rouge sombre; tout le soufre est expulsé à l'état de chlorure très-volatil.

Le cérium forme avec le fluor des composés qui n'ont pas été suffisamment étudiés; le fluorure correspondant au protoxyde paraît être presque insoluble dans les acides étendus. Cette insolubilité serait peut-être assez nette pour être utilisée dans les analyses.

On n'a pas encore réussi à combiner directement le cérium avec le phosphore et avec l'arsenic : les composés qu'on a préparés par divers procédés n'ont pas d'intérêt pour les analyses.

Le cérium paraît pouvoir se combiner avec un certain nombre de métaux; les alliages n'ont pas encore été convenablement étudiés, en raison de la rareté du métal.

§ 1. — Combinaisons du cérium avec l'oxygène.

Des divers composés du cérium et de l'oxygène, le protoxyde est celui qu'il importe le plus d'étudier : lui seul forme des sels

stables et bien caractérisés ; les sels de sesquioxyde ne peuvent exister dans des liqueurs notablement acides, et chauffées même au-dessous de 100 degrés.

Le protoxyde hydraté, séparé des acides par l'ammoniaque ou par les alcalis fixes, est très-peu stable au contact de l'air ; il absorbe presque immédiatement l'oxygène, et se transforme partiellement en sesquioxyde.

En calcinant très-fortement le protoxyde hydraté ou le sesquioxyde, on obtient un oxyde d'un brun orangé pâle, qui paraît contenir moins d'oxygène que le sesquioxyde ; sa véritable composition n'a pas encore été bien déterminée ; on peut le comparer, pour l'ensemble de ses propriétés, à l'oxyde de fer magnétique naturel. Il est inattaquable par les acides chlorhydrique et azotique concentrés, par les alcalis caustiques et par les carbonates alcalins ; il n'est attaqué que par l'acide sulfurique très-concentré. L'insolubilité dans les acides azotique et chlorhydrique n'est absolue que si l'oxyde a été chauffé très-fort et très-longtemps. L'oxyde obtenu par calcination au rouge presque vif se dissout encore complétement dans l'acide chlorhydrique. De plus, l'oxyde de cérium impur, contenant une petite quantité des oxydes de *lantane* et de *didyme*, n'est pas insoluble dans l'acide chlorhydrique, même après une très-forte calcination.

PROTOXYDE DE CÉRIUM. CeO.

Il est à peu près impossible d'obtenir le protoxyde de cérium pur, soit à l'état anhydre, soit à l'état d'hydrate. En traitant par l'ammoniaque une dissolution de cérium, on obtient un précipité blanc, qui retient toujours une certaine quantité de l'acide contenu dans la liqueur. En se servant des alcalis fixes, on arrive à enlever complétement l'acide à l'oxyde de cérium. Dans les deux cas l'hydrate est tellement altérable à l'air, qu'il est impossible de le laver complétement sans qu'il y ait transformation partielle du protoxyde en sesquioxyde. En calcinant l'hydrate, même dans un creuset fermé, chauffé dans un four de calcination dans lequel les charbons sont fortement tassés, on n'obtient pas le protoxyde, mais bien un oxyde intermédiaire, dont la coloration orangée est plus ou moins foncée. Il n'est pas même certain qu'on puisse produire le protoxyde anhydre

en calcinant fortement l'hydrate dans un courant d'hydrogène.

Le protoxyde de cérium doit contenir :

Cérium	85,52
Oxygène	14,48
	100,00

L'hydrate blanc se rapporte probablement à la formule $CeO + HO$; ce qui donnerait pour sa composition :

Protoxyde de cérium	85,99
Eau	14,01
	100,00

SELS DE PROTOXYDE DE CÉRIUM.

Le protoxyde de cérium est une base très-énergique ; l'affinité qu'il manifeste pour l'oxygène, lorsqu'il est à l'état d'hydrate, n'est plus apparente dans ses combinaisons avec les acides. Dans tous les composés salins il présente la plus grande analogie avec l'yttria, à tel point que jusqu'ici on n'a pu réussir à séparer un peu nettement les deux bases.

Presque tous les sels de cérium sont solubles ; les dissolutions étendues sont incolores ; elles prennent une légère teinte améthyste lorsqu'elles sont concentrées. Parmi les sels les moins solubles nous citerons : l'oxalate, le phosphate, et le sulfate double de cérium et de potasse.

L'oxalate est blanc, un peu grenu, tout à fait insoluble dans l'eau et dans l'acide oxalique faible, très-peu soluble dans l'acide azotique et dans l'acide chlorhydrique étendus ; il se dissout complétement dans ces deux acides lorsqu'ils sont un peu concentrés, surtout à l'aide de la chaleur. Chauffé au rouge dans un creuset fermé, entouré de charbon, il se décompose en produisant du protoxyde et du carbure de cérium.

Cette réaction a été signalée par plusieurs chimistes, mais elle n'a pas encore été convenablement étudiée. En calcinant l'oxalate dans un creuset fermé, mais sans l'entourer de charbon, on obtient un oxyde dont la composition est à peu près celle que représente la formule Ce^3O^4.

Le phosphate est blanc, gélatineux, difficile à laver, insoluble dans l'eau et dans la plupart des dissolutions salines, mais soluble

dans les acides azotique et chlorhydrique un peu concentrés. Lorsqu'on sature par l'ammoniaque la dissolution du phosphate dans un acide, on obtient la précipitation du phosphate simple de cérium ; il ne paraît pas se former de phosphate double de cérium et d'ammoniaque.

Le sulfate double de protoxyde de cérium et de potasse est blanc, cristallin, peu soluble dans l'eau froide, assez soluble dans l'eau bouillante, *presque* nettement insoluble dans une dissolution saturée de sulfate de potasse, même en présence d'une faible proportion d'acide azotique ou d'acide chlorhydrique libre.

La précipitation du cérium à l'état de sulfate double de cérium et de potasse présente quelquefois une particularité qu'il importe de signaler. Lorsqu'on traite par l'eau froide le précipité de sulfate double produit par une dissolution concentrée de sulfate de potasse, le sel double se dissout lentement, la liqueur est *jaune ;* elle donne un précipité d'un jaune assez foncé lorsqu'on lui ajoute du sulfate de potasse en excès convenable ; la coloration jaune de la liqueur et du précipité disparaît lorsqu'on fait chauffer jusqu'à 100 degrés. Ces faits semblent prouver que le sesquioxyde de cérium peut former, comme le protoxyde, un sel double avec le sulfate de potasse, et que ce sel double n'est stable qu'à la température ordinaire ; il est décomposé à 100 degrés. L'insolubilité dans une dissolution concentrée de sulfate de potasse est moins nette pour le sel double, qui renferme le sesquioxyde ; il faut donc éviter sa formation en portant les liqueurs à l'ébullition, lorsqu'on cherche à utiliser la formation du sulfate double pour la précipitation du cérium.

Caractères généraux. — Les caractères les plus importants des sels de cérium sont les suivants :

Les alcalis caustiques, en dissolutions un peu concentrées, précipitent complétement le cérium à l'état d'hydrate blanc, un peu gélatineux, difficile à laver, devenant un peu brun dès qu'il est en contact avec l'air ou avec de l'eau aérée. L'altération qu'éprouve le protoxyde en absorbant l'oxygène n'empêche pas de continuer les lavages à l'eau froide ou à l'eau bouillante, mais le sesquioxyde paraît se comporter comme l'alumine et comme le peroxyde de fer, et retenir une petite quantité d'alcali, qu'il est impossible de lui enlever par des lavages prolongés.

L'ammoniaque, alors même qu'elle est employée en très-grand excès, produit des précipités blancs de sous-sels ; la précipitation est bien complète ; mais il faut toujours se rappeler que le réactif n'enlève pas la totalité des acides à l'oxyde de cérium. Ainsi, par exemple, si on fait agir l'ammoniaque sur la dissolution de chlorure de cérium, le précipité contient une certaine quantité de chlorure ; si on le calcine fortement, il y a perte appréciable de cérium, par suite de la volatilisation partielle de ce chlorure.

Les carbonates neutres alcalins produisent des précipités blancs de carbonate de cérium, un peu soluble dans un grand excès de réactif; en portant la liqueur à l'ébullition on détermine la précipitation à peu près complète du cérium dissous. Le précipité de carbonate de cérium n'est pas notablement altérable au contact de l'air ; on peut le laver avec de l'eau bouillante, mais il est bien difficile de lui enlever la totalité des sels alcalins dont il est imprégné au moment de sa formation.

Les bicarbonates alcalins se comportent à peu près comme les carbonates neutres ; ils dissolvent un peu plus facilement le précipité d'abord produit, et il faut une ébullition beaucoup plus prolongée pour obtenir la précipitation presque complète de l'oxyde de cérium.

La même observation s'applique au carbonate d'ammoniaque ; cependant, ce réactif pouvant être totalement expulsé par une ébullition un peu prolongée, on arrive plus certainement à précipiter complétement le cérium.

L'acide oxalique, dans une dissolution neutre et un peu étendue, donne un précipité blanc, grenu, d'oxalate de cérium ; la précipitation est bien complète lorsqu'on évite d'employer un excès d'acide oxalique et lorsqu'on ne filtre pas trop vite. Dans une liqueur azotique ou chlorhydrique, fortement acide, la précipitation n'est jamais complète, souvent même il ne se produit pas de précipité.

Les oxalates d'ammoniaque, de potasse et de soude agissent comme l'acide oxalique, et produisent encore plus facilement la précipitation totale du cérium dans les dissolutions neutres, la double décomposition ne mettant pas d'acide en liberté.

Le sulfate de potasse, en dissolution concentrée, produit un précipité blanc, un peu cristallin, de sulfate double de protoxyde de cérium et de potasse ; la précipitation est complète, mais seu-

lement au bout de plusieurs heures, lorsqu'on opère avec une dissolution saturée du sulfate alcalin, versée en grand excès dans une liqueur à peu près neutre contenant le cérium. Lorsqu'on fait agir le sulfate alcalin sur une liqueur azotique ou chlorhydrique franchement acide, il faut ajouter assez de sulfate de potassse, en cristaux, pour que la liqueur soit saturée de ce sel ; si on néglige cette précaution, la précipitation du cérium à l'état de sulfate double n'est pas complète. Ainsi que nous l'avons dit précédemment, le précipité est un peu soluble dans l'eau froide et très-soluble dans l'eau bouillante.

Le phosphate de soude donne des précipités blancs dans les dissolutions neutres. Le phosphate de cérium, ainsi produit, est gélatineux, difficile à laver, et soluble dans les acides azotique et chlorhydrique étendus.

L'hydrogène sulfuré ne produit aucun précipité dans les dissolutions de cérium, acides ou neutres ; le sulfhydrate d'ammoniaque donne des précipités blancs, dont la composition est la même que celle des sous-sels précipités par l'ammoniaque.

Le prussiate jaune donne des précipités blancs dans les liqueurs neutres, et ne trouble pas les dissolutions un peu fortement acides ; cette réaction est, du reste, peu caractéristique.

Les matières organiques exercent une grande influence sur les réactions que nous venons d'exposer ; en général, elles empêchent la précipitation du cérium par l'ammoniaque, par les alcalis, par les carbonates, par le sulfhydrate. On peut toujours précipiter complétement le cérium par l'acide oxalique et par l'oxalate d'ammoniaque, dans les dissolutions neutres ou très-faiblement acides ; l'action du sulfate de potasse n'est pas aussi nette en présence de l'acide tartrique et de la plupart des matières organiques.

L'acide tartrique, employé en très-petite quantité, s'oppose généralement à la précipitation complète du cérium par les réactifs autres que l'acide oxalique et les oxalates ; si cet acide est en proportion un peu notable, il produit lui-même un précipité blanc, cristallin, de tartrate de cérium, peu soluble dans l'eau, mais soluble dans les acides.

Chalumeau. — L'oxyde de cérium, chauffé seul au chalumeau, n'éprouve aucune altération ; avec le borax et avec le sel de phos-

phore, à la flamme extérieure, il entre aisément en fusion et produit des perles colorées en rouge un peu violacé ; la coloration diminue beaucoup d'intensité par le refroidissement ; elle disparaît entièrement dès qu'on chauffe les perles à la flamme intérieure. Lorsqu'on opère avec le borax et avec une proportion un peu forte d'oxyde de cérium, la perle obtenue au feu de réduction devient opaque en se refroidissant.

Ces caractères ne sont pas assez tranchés pour faire reconnaître une petite quantité d'oxyde de cérium dans les minéraux qui contiennent divers oxydes métalliques, capables de colorer fortement les flux.

SESQUIOXYDE DE CÉRIUM. Ce^2O^3.

Le sesquioxyde a été obtenu sous deux états, anhydre et hydraté, par calcination très-modérée de l'azotate de protoxyde, ou par l'action d'un chlorite alcalin sur un sel neutre de cérium.

Anhydre, il est d'un brun rougeâtre peu foncé, peu attaquable par les acides faibles ; mais il est dissous complétement par l'acide chlorhydrique concentré, avec dégagement de chlore. L'acide azotique l'attaque moins facilement : l'acide sulfurique le fait passer avec rapidité à l'état de sulfate de protoxyde. Il est indécomposable par la chaleur seule : lorsqu'on le calcine très-fortement dans une atmosphère réductrice, il perd une partie de son oxygène ; il est ramené à l'état d'oxyde intermédiaire, ou même à l'état de protoxyde.

Le sesquioxyde hydraté est d'un beau jaune orangé ; il perd l'eau à une température peu élevée, au rouge sombre, ou même un peu au-dessous.

L'hydrate encore humide se dissout dans les acides azotique et chlorhydrique très-étendus ; les dissolutions sont brunes ; elles se décolorent lorsqu'on les fait chauffer ou lorsqu'on leur ajoute un excès d'acide ; après dessiccation à 100 degrés, l'hydrate ne donne plus que très-difficilement des sels de sesquioxyde ; il se dissout dans les acides un peu forts, en donnant des sels de protoxyde.

Le sesquioxyde ne forme pas des composés définis avec les alcalis et avec les autres protoxydes qui sont des bases énergiques ; cependant il a pour eux une certaine affinité analogue à celle que possède le peroxyde de fer. Ainsi, lorsqu'on verse de l'ammo-

niaque dans une dissolution de sesquioxyde de cérium, contenant des sels alcalins, des sels de chaux, de baryte, etc., le précipité de sesquioxyde retient une proportion variable, mais généralement très-notable, d'alcalis, de chaux, de baryte, etc., qu'on ne parvient pas à lui enlever par des lavages très-prolongés. Nous insisterons davantage, dans le chapitre x, sur la composition des précipités analogues que produit l'ammoniaque dans les sels de peroxyde de fer.

Le sesquioxyde de cérium contient :

Cérium	79,75
Oxygène	20,25
	100,00

Lantane et didyme. — Depuis un certain nombre d'années on a signalé, dans la plupart des minéraux du cérium, la présence de deux métaux nouveaux, le *lantane* et le *didyme*, dont les propriétés offrent de grandes analogies avec celles du cérium.

On n'est pas encore parvenu à faire d'une manière un peu exacte la séparation de ces trois métaux ; nous ne pourrons, en conséquence, consacrer des chapitres particuliers au lantane et au didyme ; nous ne pourrons même pas tenir compte de ces deux métaux en parlant de l'analyse des minéraux ; nous désignerons sous le nom général d'oxyde de cérium le mélange, en proportion probablement très-variable, des trois oxydes. Nous donnerons maintenant quelques indications abrégées sur les différences de propriétés chimiques entre les trois métaux, et sur la marche qu'il convient de suivre pour séparer de l'oxyde de cérium une partie des oxydes de lantane et de didyme.

Le cérium seul forme un sesquioxyde, le lantane et le didyme ne paraissent avoir qu'un seul degré d'oxydation ; leurs oxydes, calcinés modérément, sont plus facilement dissous par les acides très-faibles que le sesquioxyde de cérium soumis au même degré de chaleur.

Lorsqu'on fait agir le chlore à la température ordinaire sur le sesquioxyde de cérium et sur les protoxydes des deux autres métaux, après les avoir précipités par un alcali, le chlore dissout à peu près complétement les deux protoxydes avant de former des combinaisons avec le sesquioxyde. Ce sont là les seules différences de propriétés sur lesquelles on peut s'ap-

puyer pour obtenir l'oxyde de cérium à peu près exempt d'oxydes de lantane et de didyme. Ces différences ne sont pas assez marquées pour qu'on puisse obtenir des séparations analytiques ; elles peuvent tout au plus servir à la préparation de l'oxyde de cérium pur. Deux procédés ont été proposés pour cette préparation.

Premier procédé. — Supposons que par le traitement d'un minerai de cérium on soit arrivé à obtenir une liqueur acide, azotique ou chlorhydrique, contenant seulement les trois oxydes : nous indiquerons plus loin quelles opérations on doit faire pour arriver à ce résultat.

Dans la liqueur acide on verse une dissolution de potasse pure, jusqu'à ce que la réaction du liquide soit franchement alcaline ; on chauffe à 50 ou 60 degrés, et on fait arriver un courant de chlore jusqu'au moment où l'odeur de chlore devient appréciable. On étend alors de beaucoup d'eau, on laisse la partie indissoute se déposer entièrement, et on la lave par décantations avec de l'eau froide. Il faut redissoudre cette matière dans un acide, recommencer la précipitation par la potasse et le traitement par le chlore. Après cinq ou six séries d'opérations, la dernière partie insoluble est du sesquioxyde de cérium bien exempt d'oxydes de lantane et de didyme.

Il est facile de se rendre compte des réactions, à la suite desquelles le sesquioxyde de cérium reste seul insoluble.

La potasse, employée en excès, précipite les trois métaux à l'état de protoxydes hydratés : le chlore agit d'abord sur l'alcali en excès, en produisant du chlorure de potassium et du chlorate de potasse : le protoxyde de cérium passe à l'état de sesquioxyde. Lorsque l'alcali libre est entièrement saturé, le gaz agit sur les deux protoxydes et ensuite sur le sesquioxyde, en produisant des composés analogues, des chlorures et des chlorates. Comme il s'agit de ne pas dissoudre le sesquioxyde de cérium, qui est ordinairement en grand excès relativement aux deux protoxydes, on est obligé de faire agir le chlore progressivement ; dans chacune des opérations successives, on n'introduit qu'une quantité très-faible de chlore, à partir du moment où l'alcali libre est entièrement saturé.

On obtient ainsi du sesquioxyde de cérium bien séparé des oxydes de lantane et de didyme ; les liqueurs décantées contien-

nent la totalité des oxydes de ces deux métaux, mais elles renferment en outre un peu d'oxyde de cérium. On doit concentrer ces liqueurs, les traiter par la potasse, dissoudre les trois oxydes dans l'acide azotique, et répéter sur cette dissolution les mêmes opérations.

L'oxyde de cérium ne se trouvant plus en proportion trop forte, il est plus facile de dissoudre par le chlore les protoxydes de lantane et de didyme, sans agir notablement sur l'oxyde de cérium ; on parvient à obtenir une dissolution contenant ces deux oxydes et ne renfermant pas d'oxyde de cérium, mais à la condition de laisser une petite quantité des deux protoxydes avec le sesquioxyde.

En perdant un peu des trois oxydes, on a donc, d'un côté, le sesquioxyde de cérium, de l'autre une dissolution contenant, avec les sels alcalins, les sels de lantane et de didyme. En traitant cette dissolution par la potasse, on précipite les deux oxydes ; on les lave par décantations à l'eau bouillante. On reconnaît leur pureté, c'est-à-dire qu'ils ne renferment plus d'oxyde de cérium, au caractère suivant : les hydrates, blancs au moment de la précipitation, restent blancs pendant les lavages, et ne prennent pas la plus légère teinte orangée par dessiccation au contact de l'air. S'ils brunissent un peu pendant la dessiccation, on est averti de la présence du cérium ; il faut redissoudre les oxydes dans l'acide azotique, traiter de nouveau par la potasse et par le chlore, en cessant de faire agir le réactif avant que la dissolution des oxydes soit complète.

Ayant enfin obtenu les oxydes de lantane et de didyme exempts d'oxyde de cérium, on peut chercher à effectuer la séparation approximative des deux métaux, en se fondant sur la différence de solubilité de leurs sulfates ; celui de didyme paraît se dissoudre plus facilement, et surtout avec plus de rapidité.

Les oxydes sont dissous dans l'acide sulfurique, la liqueur est évaporée à siccité, et les sulfates sont chauffés au rouge sombre, jusqu'à ce qu'il ne se produise plus de vapeurs blanches d'acide sulfurique. Les sulfates calcinés sont ensuite traités, après refroidissement, par une petite quantité d'eau froide, qui dissout seulement, ou du moins principalement, le sel de didyme ; la majeure partie, sinon la totalité, du sulfate de lantane reste insoluble, avec un peu de sulfate de didyme.

On n'arrive pas à obtenir une dissolution ne contenant que le didyme, ni même du sulfate de lantane tout à fait exempt de didyme, en répétant à plusieurs reprises la calcination des sulfates et leur traitement par une petite quantité d'eau. On ne connaît jusqu'à présent aucune réaction qui puisse servir, même au point de vue de la préparation, à séparer convenablement les deux métaux.

Second procédé. — Supposons qu'on ait obtenu les trois oxydes dissous dans l'acide azotique; on évapore la liqueur à siccité, on calcine le résidu à 200 degrés environ, jusqu'à ce que tout l'acide azotique soit expulsé. La matière calcinée contient le sesquioxyde de cérium et les protoxydes de lantane et de didyme; on la traite par l'acide azotique étendu de 50 fois son volume d'eau. Cet acide faible dissout à froid principalement le protoxyde de lantane; il agit très-peu sur l'oxyde de didyme, et n'attaque pas sensiblement le sesquioxyde de cérium.

Après avoir laissé les oxydes en contact avec cet acide faible pendant deux ou trois heures, on décante, et on lave la partie insoluble par décantations avec de l'eau froide. On la traite ensuite par l'acide chlorhydrique très-faible; il dissout l'oxyde de didyme avec une petite quantité d'oxyde de cérium; la matière indissoute, bien lavée par décantations, ne contient plus que l'oxyde de cérium.

Quant aux deux liqueurs acidulées successivement obtenues, la première contient la plus grande partie du lantane avec un peu de didyme; on peut en retirer de l'oxyde de lantane approximativement pur, en la traitant par l'ammoniaque. La seconde liqueur chlorhydrique renferme avec le didyme un peu de lantane et de cérium, il n'est pas possible de la faire servir à la préparation de l'oxyde de didyme.

Les minéraux du cérium contiennent presque tous de l'yttria; la séparation de cette base présente des difficultés presque insurmontables, il en reste certainement une petite quantité avec les oxydes de cérium, de lantane et de didyme. Cette terre passe en grande partie avec les protoxydes dans les deux procédés que nous venons d'indiquer; elle rend encore plus difficile l'étude des propriétés du lantane et du didyme. Il faut donc, autant que possible, lorqu'on veut aborder cette étude, se procurer des minerais qui ne renferment pas d'yttria.

§ 2. — Dosage du cérium.

Considérons d'abord, pour la détermination du cérium, le cas le plus simple, celui d'une liqueur azotique contenant seulement l'oxyde de cérium; nous indiquerons ensuite la marche qu'il convient de suivre pour les dissolutions plus complexes, renfermant les acides et les bases qui accompagnent le plus ordinairement l'oxyde de cérium dans les analyses des minéraux.

Liqueur azotique. — On verse dans la liqueur un peu concentrée un grand excès d'ammoniaque, et on chauffe pendant plusieurs heures à l'ébullition; tout le cérium est précipité, en partie à l'état d'hydrate, en partie à l'état de sous-azotate : ces composés sont un peu gélatineux et sont imprégnés d'une forte proportion d'azotate d'ammoniaque. On reçoit le précipité sur un filtre, on lave avec de l'eau bouillante, on sèche à 100 degrés, et on calcine fortement sous le moufle. On expulse ainsi bien complétement l'eau, l'acide azotique et l'ammoniaque : la matière calcinée est de l'oxyde de cérium pur. On peut admettre que par une calcination prolongée sous le moufle le cérium passe en totalité à l'état de sesquioxyde. On pèse l'oxyde calciné, on lui attribue la formule Ce^2O^3, et on calcule la proportion du métal ou celle du protoxyde.

Il reste cependant un peu d'incertitude dans cette détermination; quelques chimistes pensent que la calcination au rouge et dans une atmosphère très-oxydante ne suffit pas pour produire la peroxydation complète; ils considèrent comme plus exact de ramener l'oxyde de cérium à l'état d'oxyde intermédiaire ou de le transformer en sulfate. Dans les deux cas il faut opérer sur l'oxyde calciné sous le moufle.

Transformation en oxyde intermédiaire, Ce^3O^4. — L'oxyde calciné est placé dans un creuset de platine, exactement taré ou pesé, et traité par un peu d'acide oxalique pur, en dissolution très-concentrée. On chauffe lentement jusqu'à dessiccation complète; on introduit ensuite le creuset de platine dans un creuset de terre dont l'intérieur est garni avec de la magnésie; on remplit de fragments de charbon l'intervalle des deux couvercles, et on chauffe pendant une heure au rouge très-vif. On pèse le creuset

de platine après refroidissement; son augmentation de poids se rapporte assez exactement à l'oxyde intermédiaire Ce^3O^4.

L'aspect et les propriétés de l'oxyde indiquent d'ailleurs avec netteté si le but a été convenablement atteint : l'oxyde doit être d'un jaune rougeâtre, pulvérulent, inattaquable par l'acide azotique et par l'acide chlorhydrique. L'oxyde, Ce^3O^4, contient 81,59 pour 100 de métal, et 86,19 pour 100 de protoxyde.

Dosage à l'état de sulfate. — On obtient le sulfate neutre, SO^3CeO, en traitant l'oxyde calciné par un faible excès d'acide sulfurique pur, en évaporant à sec, et en calcinant le résidu au rouge sombre. On doit opérer dans une capsule de platine, tarée ou pesée d'avance : l'augmentation de poids donne le sulfate neutre; on peut sans inconvénient chauffer jusqu'au rouge, le sulfate résistant très-bien à ce degré de chaleur. Les parties délicates de l'opération sont l'évaporation à sec et le commencement de la calcination : si on chauffe trop rapidement, il y a perte de matière par projections. Le sulfate neutre contient 49,61 pour 100 de métal, et 58 pour 100 de protoxyde.

Observation. — Relativement à ces divers modes de dosage nous devons faire une observation importante. Si on considère seulement la liqueur azotique, abstraction faite des opérations qui ont été exécutées pour arriver à cette liqueur dans l'analyse d'un minéral, il est certainement plus exact de peser l'oxyde intermédiaire ou le sulfate. Mais lorsqu'on réfléchit aux difficultés que présente la séparation du cérium d'avec les autres corps contenus dans les minéraux, aux causes de pertes de cérium, à l'impossibilité de ne pas laisser passer un peu d'yttria, de chaux ou de magnésie dans la liqueur acide, on est convaincu de l'inutilité d'un traitement ultérieur de l'oxyde précipité par l'ammoniaque, et calciné longtemps sous le moufle. Si cet oxyde ne contient pas rigoureusement la totalité du cérium à l'état de sesquioxyde, l'erreur que l'on commet en lui attribuant la composition Ce^2O^3, est bien plus faible que les erreurs qui n'ont pu être évitées dans les opérations de l'analyse.

Liqueur chlorhydrique. — Lorsque la liqueur acide contenant le cérium renferme de l'acide chlorhydrique, il n'est plus possible d'employer l'ammoniaque pour la précipitation. En effet, ce réactif n'enlevant pas la totalité des acides à l'oxyde de cé-

rium, le précipité contiendrait une certaine proportion de sous-chlorure; pendant la calcination sous le moufle il y aurait perte de cérium, par suite de la volatilisation partielle de ce chlorure. Il faut nécessairement se servir de potasse pour précipiter l'oxyde de cérium.

Dans la liqueur acide, très-étendue, on verse un petit excès de l'alcali en dissolution, on fait chauffer pendant plusieurs heures à l'ébullition ; on laisse ensuite le précipité se rassembler au fond de la fiole par un repos un peu prolongé. L'hydrate de protoxyde de cérium ainsi obtenu ne retient plus d'acides à l'état de sous-sels, mais il est gélatineux et imprégné de sels alcalins et d'alcali caustique. Il faut le laver longtemps par décantations, avec de l'eau bouillante : on ne parvient même à lui enlever la totalité des sels alcalins qu'en le traitant de nouveau par l'eau bouillante, après l'avoir desséché à 100 degrés, et pulvérisé.

Il est essentiel d'éviter que le précipité donné par la potasse soit mis en contact avec l'air avant qu'il ait été presque complétement lavé; s'il y a peroxydation notable du protoxyde, alors qu'il est encore imprégné d'alcali, il se forme une combinaison mal définie du sesquioxyde avec la potasse, et il n'est plus possible d'enlever la totalité de l'alcali par des lavages prolongés.

Lorsqu'on est parvenu à bien laver le précipité on le reçoit sur un filtre, on le sèche à 100 degrés, on le calcine au rouge sous le moufle, et on pèse le cérium à l'état de sesquioxyde.

Oxyde de cérium et acide phosphorique. — La détermination du cérium présente des difficultés beaucoup plus grandes lorsque la liqueur acide renferme de l'acide phosphorique : l'ammoniaque n'enlève pas cet acide à l'oxyde de cérium; la potasse elle-même, employée en très-grand excès, ne sépare qu'une partie de l'acide. On ne peut effectuer la séparation à peu près nette de l'acide phosphorique et de l'oxyde de cérium, qu'en utilisant l'insolubilité du sulfate double de cérium et de potasse dans une liqueur presque saturée de sulfate de potasse.

Nous supposons que le phosphate de cérium soit dissous dans l'acide azotique : on verse dans cette liqueur, un peu étendue, une dissolution chaude et saturée de sulfate de potasse, en quantité telle qu'il se forme, par refroidissement, des cristaux de sulfate alcalin. Lorsque la liqueur est tout à fait froide, le cérium est

entièrement précipité à l'état de sulfate double, accompagné de cristaux de sulfate de potasse; l'acide phosphorique est en totalité dans la dissolution acide. On lave le précipité par décantations, en employant une liqueur presque saturée de sulfate de potasse; on procède ensuite aux déterminations de l'oxyde de cérium dans le précipité, et de l'acide phosphorique dans la liqueur. Ces deux dosages sont rendus très-pénibles par la proportion considérable de sulfate alcalin qui accompagne l'oxyde et l'acide.

Oxyde de cérium. — Les sulfates, lavés seulement par décantations, sont traités par la potasse pure, employée en très-grand excès et en dissolution concentrée; on fait chauffer pendant au moins douze heures à la température de 100 degrés. L'alcali décompose à peu près complétement le sulfate de cérium; la partie insoluble est principalement de l'hydrate de protoxyde; elle ne renferme que très-peu de sulfate non décomposé; mais elle est imprégnée d'une proportion tellement considérable d'alcali et de sulfate alcalin, qu'on ne doit pas espérer de la laver complétement avec de l'eau bouillante, même en répétant un grand nombre de fois les décantations.

Après cinq ou six décantations, on dissout l'oxyde impur dans l'acide azotique et on recommence la précipitation par la potasse. Ce second précipité ne retient plus une proportion appréciable d'acide sulfurique, on peut le laver avec de l'eau bouillante, en suivant toutes les indications que nous avons données précédemment. On pèse le cérium à l'état de sesquioxyde, calciné au rouge sous le moufle.

Acide phosphorique. — La détermination de l'acide phosphorique est encore plus pénible, et certainement moins exacte que celle de l'oxyde de cérium.

A la liqueur très-étendue, faiblement acide, contenant une quantité très-grande de sulfate de potasse, on ajoute de l'azotate de peroxyde de fer, en proportion telle que l'oxyde métallique soit certainement en excès relativement à l'acide phosphorique; on sature par l'ammoniaque; on chauffe pendant vingt-quatre heures à 50 ou 60 degrés, en ayant soin de remettre de temps en temps de l'ammoniaque. Il se produit un précipité fort complexe, qui renferme l'oxyde de fer à l'état de sous-sels, azotate, phosphate, sulfate; il contient un peu de potasse en combinai-

son indéfinie (voir chap. x) ; il est de plus imprégné de tous les sels qui se trouvent dans la liqueur, azotates et sulfates de potasse et d'ammoniaque.

La précipitation de l'acide phosphorique à l'état de sous-phosphate de fer est complète lorsque l'oxyde métallique est en excès convenable ; mais, à moins d'employer de suite un poids très-fort de peroxyde, ce qui serait très-nuisible pour les opérations ultérieures, on n'est pas assuré d'avoir mis dans la liqueur acide une quantité suffisante d'azotate de fer. Il est donc prudent d'examiner non-seulement le précipité produit par l'ammoniaque, mais encore la dissolution ammoniacale.

Le précipité est d'abord lavé à plusieurs reprises, par décantation, avec de l'eau bouillante, puis dissous dans l'acide azotique. La liqueur acide, très-étendue, est saturée par l'ammoniaque ; on ajoute un excès de sulfhydrate d'ammoniaque[1] : le fer est précipité complétement à l'état de sulfure, l'acide phosphorique reste en dissolution, combiné avec l'ammoniaque. Le sulfure de fer ainsi obtenu est gélatineux, volumineux, très-altérable à l'air ; il ne peut être lavé qu'avec de l'eau chargée de sulfhydrate. Il est toujours difficile d'enlever au sulfure la totalité des sels dont il est imprégné, et de là résulte une perte plus ou moins appréciable d'acide phosphorique. Précipité.

La difficulté du lavage et l'importance de la perte d'acide phosphorique sont pour ainsi dire proportionnelles au volume du sulfure de fer, et c'est pour la limiter le plus possible qu'il faut éviter d'employer inutilement une quantité trop grande d'azotate de peroxyde de fer dans la première partie des opérations.

Après avoir séparé et lavé le sulfure de fer, on traite la liqueur par l'acide chlorhydrique, on chasse l'hydrogène sulfuré par la chaleur, on filtre de nouveau pour séparer le soufre, et on cherche enfin l'acide phosphorique dans la liqueur acide. On le précipite avec les précautions ordinaires, par l'ammoniaque et par un sel de magnésie et d'ammoniaque ; on calcule l'acide phosphorique d'après le poids du phosphate de magnésie calciné. On ne peut éviter des pertes assez notables dans toutes

[1] Il faut s'assurer d'avance que le réactif ne renferme pas d'acide phosphorique, ou bien préparer soi-même le sulfhydrate avec de l'hydrogène sulfuré et de l'ammoniaque pure.

ces opérations, le poids du phosphate de magnésie donne pour l'acide un nombre trop faible.

Dissolution. Il importe de vérifier si la liqueur ammoniacale et les eaux qui ont servi au lavage du précipité produit par l'ammoniaque renferment encore un peu d'acide phosphorique. On les acidifie par l'acide azotique, on leur ajoute un peu d'azotate de peroxyde de fer, et on recommence la précipitation par l'ammoniaque : le nouveau précipité est traité comme le premier. Lorsque, dans ce traitement, on obtient une quantité appréciable de phosphate double de magnésie et d'ammoniaque, il faut peser le phosphate de magnésie, et ajouter son poids à celui du sel primitivement obtenu, avant de calculer la proportion de l'acide phosphorique.

Oxyde de cérium et alcalis. — Nous n'avons rien à ajouter à ce que nous avons dit dans les exemples précédents pour la détermination du cérium en présence des alcalis, lorsque ces derniers ne doivent pas être dosés, et c'est le cas qui se présente le plus ordinairement dans l'examen analytique des minéraux du cérium. Nous avons seulement à indiquer quelle marche il convient de suivre lorsqu'il faut déterminer en même temps l'oxyde de cérium et les alcalis. La séparation et les dosages sont plus faciles lorsque le seul acide en présence est l'acide azotique : nous supposerons que les bases sont contenues dans une liqueur qui ne renferme pas d'autre acide.

La liqueur, un peu étendue, est d'abord traitée par l'ammoniaque; l'oxyde de cérium est entièrement précipité, en partie à l'état d'hydrate, en partie à l'état de sous-azotate ; le précipité est imprégné des sels alcalins qui se trouvent dans la liqueur; on le lave à plusieurs reprises, par décantation, avec de l'eau chargée d'ammoniaque. Ces lavages suffisent pour enlever à l'oxyde de cérium à peu près la totalité des sels alcalins, toutes les fois que la liqueur azotique proposée ne renferme qu'une petite quantité d'alcalis. Dans ce cas, la séparation peut être considérée comme suffisamment nette. Lorsque, au contraire, il s'agit d'une liqueur acide contenant beaucoup d'alcalis, il est impossible de laver convenablement le précipité donné par l'ammoniaque : après trois décantations successives on dissout l'oxyde de cérium dans l'acide azotique, et on le précipite de nouveau par l'ammoniaque. Le second précipité est

produit dans une liqueur renfermant peu d'alcalis; son lavage est assez facile.

Dans les deux cas, on reçoit l'oxyde de cérium sur un filtre, on le sèche et on le calcine; on pèse le sesquioxyde, chauffé seulement au rouge et dans une atmosphère oxydante.

Pour obtenir le dosage des alcalis, il faut concentrer les liqueurs, toujours fort étendues, qui les contiennent, achever l'évaporation à sec dans une grande capsule de platine, chauffer très-modérément le résidu, de manière à décomposer l'azotate d'ammoniaque en évitant les projections, traiter ensuite les azotates alcalins, dans la même capsule, par l'acide oxalique, évaporer de nouveau, répéter ce traitement par l'acide oxalique jusqu'à l'expulsion totale de l'acide azotique, transformer les azotates en carbonates par calcination, et peser les carbonates. Il est ensuite facile de faire la séparation de la potasse et de la soude, lorsque cette opération est nécessaire.

La détermination des alcalis peut être à peu près exacte, bien qu'il faille les chercher dans une liqueur très-étendue, contenant beaucoup d'azotate d'ammoniaque; il est, en effet, possible d'évaporer la liqueur et de décomposer le sel ammoniacal, sans perdre une quantité appréciable des alcalis. Il n'en serait pas de même si la liqueur proposée renfermait de l'acide chlorhydrique; on perdrait une fraction notable des chlorures alcalins pendant l'évaporation à sec et pendant la calcination qui est nécessaire pour volatiliser complétement le sel ammoniac.

Oxyde de cérium et terres alcalines. — Nous nous occuperons seulement de la séparation de l'oxyde de cérium et de la chaux, d'abord parce que cette terre alcaline est celle qui se trouve le plus ordinairement dans les minéraux du cérium, ensuite parce que les procédés qui permettent de séparer la chaux conviennent également pour les autres terres alcalines.

Considérons une liqueur azotique contenant comme seules bases la chaux et l'oxyde de cérium; le procédé de séparation le plus simple est le suivant:

La liqueur, un peu étendue, est traitée par l'ammoniaque en excès, et chauffée à l'ébullition jusqu'à ce que l'odeur de l'ammoniaque ait presque entièrement disparu. Le précipité est lavé par décantations, puis reçu sur un filtre, séché, et calciné au

degré de chaleur suffisant pour brûler entièrement le papier.

Cette première précipitation donne de l'oxyde de cérium assez impur ; avant d'être calciné, le précipité produit par l'ammoniaque contient un peu de carbonate de chaux, de l'oxyde de cérium hydraté, un peu de sous-azotate de cérium ; il est imprégné d'une certaine proportion d'azotates de chaux et d'ammoniaque, que les lavages prolongés n'ont pu enlever d'une manière complète. L'oxyde de cérium calciné contient donc encore de la chaux ; son poids ne peut servir au dosage ; il faut purifier l'oxyde de cérium en le dissolvant de nouveau dans un acide, et en recommençant la précipitation par l'ammoniaque.

Le second précipité, lavé convenablement et calciné au rouge, peut dans certains cas être considéré comme du sesquioxyde pur. Ainsi, par exemple, lorsque la liqueur proposée renferme très-peu de chaux, lorsqu'on évite avec soin le contact de l'air avec les liqueurs ammoniacales, lorsque l'ammoniaque employée ne contient pas de carbonate, le second précipité ne retient qu'une quantité tout à fait négligeable de la terre alcaline. Mais, quand la liqueur contient beaucoup de chaux, et si le réactif employé n'est pas suffisamment pur, la séparation des deux oxydes ne peut pas être considérée comme suffisante après la seconde précipitation ; il faut encore répéter au moins une fois la dissolution dans l'acide azotique et la précipitation par l'ammoniaque.

Chacune de ces séries successives de dissolution et de précipitation sépare une partie de la chaux, mais on n'est averti par aucun caractère sensible du moment auquel il convient de s'arrêter. La réaction qui s'oppose le plus à une séparation nette de l'oxyde de cérium et de la chaux est la formation de carbonate de chaux dans les liqueurs ammoniacales successives ; abstraction faite de la formation de ce composé, l'oxyde de cérium serait certainement bien exempt de chaux dès la seconde précipitation. Si on néglige les précautions indispensables pour éviter la formation du carbonate de chaux, on n'arrive jamais à obtenir de l'oxyde de cérium suffisamment pur.

Lorsque la séparation des deux bases est effectuée, leurs dosages ne présentent plus de difficultés ; on pèse le cérium à l'état de sesquioxyde, calciné au rouge sous le moufle. La chaux est précipitée par l'oxalate d'ammoniaque, et pesée à l'état caustique.

Autre procédé. — On réussirait peut-être avec plus de facilité

la séparation de l'oxyde de cérium et des terres alcalines en utilisant l'insolubilité du sesquioxyde métallique dans une dissolution concentrée d'azotate d'ammoniaque, chauffée presqu'à l'ébullition. Nous n'avons pas fait sur ce procédé des expériences assez précises pour en recommander l'emploi ; nous indiquerons seulement à titre de renseignement la marche qu'il convient de suivre.

L'oxyde de cérium et la chaux étant dissous dans l'acide azotique, on évapore la liqueur à siccité, on chauffe le résidu à 200 degrés environ, tant qu'on voit se dégager des vapeurs rutilantes. On fait ensuite chauffer ce résidu, convenablement pulvérisé, dans une dissolution presque saturée d'azotate d'ammoniaque ; on maintient la liqueur à peu près à 100 degrés, aussi longtemps qu'elle laisse dégager de l'ammoniaque. La terre alcaline se dissout probablement seule, le sesquioxyde de cérium reste insoluble. Avant d'appliquer ce procédé de séparation, il conviendrait de s'assurer : 1° que l'évaporation à sec de la liqueur azotique et la calcination modérée du résidu suffisent pour faire passer tout le cérium à l'état de sesquioxyde ; 2° que ce sesquioxyde reste nettement insoluble dans l'azotate d'ammoniaque chauffé à 100 degrés.

Oxyde de cérium. — Alumine et glucyne. — La séparation de l'oxyde de cérium de ces deux terres peut être faite assez nettement ; le dosage du cérium ne présente même aucune difficulté spéciale, mais la détermination de l'alumine et de la glucyne est pénible et difficilement exacte. Supposons l'oxyde de cérium, l'alumine et la glucyne dans une liqueur acide, azotique ou chlorhydrique, assez étendue et ne renfermant qu'une très-faible proportion d'acide libre. On peut toujours arriver à ce résultat, même avec une liqueur très-fortement acide, en saturant peu à peu par l'ammoniaque ; on cesse d'ajouter l'ammoniaque au moment où le précipité que produit d'abord le réactif ne se redissout plus que difficilement par l'agitation.

On verse peu à peu dans la liqueur de l'acide oxalique en faible excès, et on laisse en repos pendant vingt-quatre heures. Le cérium est alors entièrement précipité à l'état d'oxalate ; les deux terres restent en entier dans la dissolution. On lave le précipité d'oxalate, d'abord par décantation, ensuite sur un filtre ; on sèche

et on calcine fortement dans une atmosphère non oxydante (après avoir brûlé le papier séparément). L'oxalate est ainsi transformé en oxyde intermédiaire, Ce^3O^4, dont le poids permet de calculer assez exactement le cérium.

Pour obtenir l'alumine et la glucyne, il faut d'abord se débarrasser de l'acide oxalique, en évaporant la liqueur à sec et en calcinant le résidu au moins au rouge sombre. Cette condition de détruire l'acide oxalique par calcination expose à des pertes fort appréciables lorsque la liqueur primitive renferme de l'acide chlorhydrique ; il y a toujours entraînement et volatilisation partielle des chlorures : il y a donc nécessité d'opérer seulement en présence de l'acide azotique.

Lorsque les bases sont dans une dissolution chlorhydrique, il faut d'abord les précipiter toutes ensemble par l'ammoniaque, bien laver le précipité, et le redissoudre dans l'acide azotique. Il y a encore perte d'alumine, et même de glucyne, dans cette transformation, les deux terres n'étant pas précipitées par l'ammoniaque avec une netteté parfaite ; les pertes sont cependant moins grandes que celles auxquelles on s'expose en opérant la séparation dans la liqueur chlorhydrique.

La matière calcinée contient l'alumine et la glucyne ; on la pèse, le poids donne les deux bases ensemble avec une approximation à peu près suffisante ; mais la séparation des deux terres offre des difficultés particulières.

On n'obtient à peu près exactement le poids des deux terres qu'en les calcinant très-fortement, et alors il est impossible de les dissoudre entièrement dans l'acide chlorhydrique, à moins de les fondre préalablement avec de la potasse, au creuset d'argent.

D'un autre côté, si on ne dépasse pas le rouge sombre pendant la calcination, dans le but de pouvoir dissoudre l'alumine et la glucyne dans l'acide, leur poids ne donne aucune indication exacte, on se prive d'une vérification précieuse des nombres qui seront obtenus pour les deux bases une fois séparées.

Entre ces deux difficultés, il convient de suivre la marche qui offre le moins d'inconvénients ; on pèse d'abord les deux terres, fortement calcinées ; on les fait fondre avec 2 parties de potasse ; on les dissout ensuite dans l'acide chlorhydrique, et on procède à leur séparation par la méthode exposée dans le second volume.

Après avoir pesé les deux bases séparées l'une de l'autre, on compare leurs poids au nombre qui a été obtenu d'abord pour les deux terres réunies. Lorsqu'on arrive à une discordance un peu forte, on est averti que dans la séparation et dans les pesées de l'alumine et de la glucyne on a commis des erreurs appréciables ; il est quelquefois possible de discuter et de corriger les résultats, mais il est toujours plus prudent de recommencer les opérations.

Observation. — La difficulté principale est la séparation de la glucyne et de l'alumine : lors donc qu'on sait d'avance que la dissolution ne renferme que l'une des deux terres, on est assuré d'arriver à des nombres suffisamment exacts en employant l'acide oxalique pour la séparation de l'oxyde de cérium, et en faisant agir cet acide sur une liqueur azotique.

Oxyde de cérium et yttria. — Ces deux oxydes se présentent ensemble dans plusieurs espèces minérales du cérium : il serait donc très-important de trouver une méthode de séparation rigoureuse ; l'yttria et l'oxyde de cérium ont malheureusement des propriétés tellement analogues, qu'on n'a pu jusqu'à présent les séparer que d'une manière très-imparfaite.

La seule différence un peu tranchée qu'on ait constatée entre les sels d'yttria et les sels de cérium est l'insolubilité à peu près nette du sulfate double de cérium et de potasse dans une dissolution saturée de sulfate de potasse ; le sel double correspondant de l'yttria est notablement soluble dans le sulfate alcalin. On utilise cette différence de solubilité en opérant de la manière suivante :

Nous supposons l'yttria et l'oxyde de cérium précipités ensemble par l'ammoniaque, lavés par décantations, dissous ensuite dans la quantité la plus faible possible d'acide azotique. La liqueur, presque neutre et peu étendue, est traitée par le sulfate de potasse en dissolution, chauffée à 100 degrés, et saturée ; on emploie une quantité de cette dissolution telle que le mélange des deux liqueurs laisse déposer quelques cristaux de sulfate de potasse après refroidissement. On laisse en repos pendant vingt-quatre heures. Le cérium se sépare en totalité à l'état de sulfate double, accompagné d'un peu de sulfate de potasse. L'yttria reste dans la dissolution.

Le précipité est imprégné d'une proportion notable de tous les sels solubles : sels de potasse, sels doubles d'yttria et de potasse, et on ne peut pas compter sur un lavage prolongé, avec une liqueur saturée de sulfate alcalin, pour enlever complétement au sulfate double de cérium les sels d'yttria qu'il contient. Le précipité, ou mieux le dépôt de sulfates simples et doubles de potasse, est en cristaux de toutes dimensions, et c'est dans l'intérieur même des cristaux que se trouvent interposés les sels d'yttria.

Il faut, pour obtenir la séparation approchée des deux bases, décanter le liquide clair, dissoudre entièrement le dépôt dans une petite quantité d'eau bouillante, et recommencer la précipitation du sulfate double de cérium par une dissolution chaude et saturée de sulfate de potasse. Le second précipité cristallin est lavé à deux reprises, par décantation, avec une dissolution saturée de sulfate alcalin. On reçoit le précipité sur un filtre, et on le lave encore pendant quelque temps avec la même dissolution. On peut alors admettre que la séparation de l'oxyde de cérium et de l'yttria est à peu près complète.

Il reste à doser les deux bases, après les avoir séparées de l'acide sulfurique et de l'alcali ; nous avons donné précédemment toutes les indications nécessaires, et il nous paraît inutile de revenir sur le détail des opérations. Nous devons seulement insister sur l'imperfection du procédé de séparation ; le sulfate double d'yttria est peu soluble dans une dissolution saturée de sulfate de potasse ; le sel double de cérium est presque insoluble dans cette dissolution ; la séparation des deux bases ne peut donc pas être rigoureuse. Pour dissoudre la totalité du sel d'yttria, il faut opérer avec un volume considérable de liqueurs ; pour laisser le sel double de cérium à peu près complétement indissous, il faudrait, au contraire, le mettre en présence d'un volume très-petit de liquide. Ces deux conditions sont contradictoires ; si donc on obtient des nombres à peu près exacts pour les deux oxydes, l'exactitude résulte simplement d'une compensation entre l'yttria qui est précipité avec l'oxyde de cérium, et l'oxyde métallique qui est dissous avec l'yttria.

Il résulte de là que, dans le traitement des minéraux du cérium contenant de l'yttria, on doit opérer différemment pour l'analyse et pour la préparation de l'oxyde de cérium pur ; dans

ce dernier cas, et principalement lorsqu'on a l'intention de rechercher les oxydes de lantane et de didyme dans l'oxyde de cérium, il faut se résigner à perdre une proportion assez grande de cet oxyde, et à faire la séparation de l'yttria en employant un volume très-grand de la dissolution de sulfate de potasse. Peut-être, en opérant ainsi, perd-on une quantité appréciable des deux oxydes de lantane et de didyme; mais si on néglige cette précaution, on laisse certainement de l'yttria avec l'oxyde de cérium, et la recherche des deux oxydes métalliques ne peut conduire à aucun résultat.

§ 3. — Minéraux du cérium.

Le cérium forme un petit nombre d'espèces minérales, les unes très-complexes, les autres de composition très-simple; elles sont toutes assez rares et n'ont été signalées que dans quelques localités, à *Brodbo,* à *Finbo,* à *Bastnaës,* etc. (en Suède), et au Groënland. Les principales sont : les fluorures simples ; les fluorures complexes, qu'on désigne ordinairement sous le nom d'*yttrocérite;* le silicate, ou *cérite;* les silicates multiples, qui portent les noms de *gadolinite*, de *cérine,* d'*allanite,* d'*orthite;* et le carbonate. Ces minéraux appartiennent aux terrains anciens.

FLUORURES SIMPLES.

On connaît plusieurs variétés de fluorures, ou du moins les analyses qui ont été faites sur ces minéraux très-rares ont donné des nombres très-différents ; on distingue principalement la *fluocérite* et la *fluocérine,* trouvées toutes les deux à *Brodbo* et à *Finbo,* en Suède.

Fluocérite. — Ce minéral se présente en petites masses compactes, en cristaux et en lamelles cristallines, disséminés dans du quartz et du feldspath. La forme des cristaux est le prisme hexaèdre ; ils ont un clivage très-net, parallèle à la base du prisme. La couleur varie du jaune rougeâtre au rouge brique ; la poussière impalpable, obtenue par porphyrisation, est presque blanche ou très-légèrement jaunâtre ; la densité est de 4,70.

Les acides concentrés l'attaquent avec facilité ; lorsqu'on fait agir l'acide sulfurique, le fluor est entièrement expulsé.

On n'a publié qu'un très-petit nombre d'analyses de cette espèce minérale ; les nombres cités se rapportent à l'acide fluorhydrique, à l'eau et au sesquioxyde de cérium ; il resterait à faire la discussion de ces résultats et à chercher si l'espèce minérale est un mélange de fluorure de cérium anhydre et d'oxyde de cérium hydraté, ou bien si elle renferme le cérium entièrement combiné avec le fluor, et le fluorure à l'état d'hydrate. Les analyses publiées jusqu'à présent indiquent : pour l'oxyde de cérium, de 75 à 82 pour 100 ; pour l'acide fluorhydrique, de 10 à 16,24 pour 100. Un échantillon s'est trouvé contenir un peu d'yttria.

Fluocérine. — Ce fluorure diffère du précédent principalement par sa couleur et par son éclat ; il se présente en petites masses compactes ou très-faiblement cristallines, d'un éclat vitreux ou résineux, d'une couleur un peu variable, du brun jaunâtre au jaune. On admet qu'il renferme, à l'état de mélange un peu irrégulier, du fluorure de cérium et du sesquioxyde hydraté. L'analyse d'un échantillon de *Finbo* a donné :

Cérium	17,56
Fluor	10,88
Sesquioxyde de cérium	66,41
Eau	5,15
	100,00

Analyse. — Cette composition a été déterminée de la manière suivante : on soumet le minéral à une calcination modérée ; la perte de poids est considérée comme représentant l'eau combinée avec le sesquioxyde. La matière calcinée est traitée par l'acide sulfurique, qui expulse entièrement le fluor ; le cérium est pesé à l'état de sulfate de protoxyde, calciné au rouge sombre.

On traite une autre partie du minéral par l'acide azotique un peu étendu, et on admet que la matière insoluble est le fluorure de cérium ; on la pèse, et on la traite de nouveau par l'acide sulfurique. On pèse le sulfate de protoxyde de cérium, et on évalue le fluor par différence, en calculant le métal contenu dans le sulfate, et en comparant son poids à celui du fluorure insoluble dans l'acide azotique faible. Le reste du cérium est considéré comme étant à l'état de sesquioxyde hydraté.

On arrive ainsi à rapporter le fluorure à une formule très-simple, Ce^2Fl^3; mais peut-être ne doit-on pas considérer l'existence de ce fluorure comme parfaitement démontrée ; en traitant le minéral par l'acide azotique étendu, assez fort cependant pour dissoudre le sesquioxyde, il est possible qu'on attaque un peu du fluorure de cérium.

YTTROCÉRITE.

L'yttrocérite se trouve en petites quantités dans plusieurs localités différentes : à *Brodbo* et à *Finbo*, en Suède, disséminée dans du quartz, et associée avec de l'albite et avec de la topaze ; dans les Etats de New-York et de Massachusetts (Amérique du Nord), dans des filons de spathfluor.

L'yttrocérite se présente en petites masses terreuses ou compactes, rarement cristallines, d'une couleur très-variable, quelquefois presque blanche ou d'un gris clair, d'autres fois brune ou d'un bleu violacé ; son éclat est vitreux ou perlé ; sa densité est de 3,40 à 3,447.

Elle contient à l'état de fluorures différents métaux, cérium, yttrium, calcium, et plus rarement du magnésium et du fer. Les acides azotique et chlorhydrique la dissolvent complétement, mais très-difficilement ; l'acide sulfurique, même peu concentré, décompose aisément tous les fluorures à l'aide de la chaleur. Les alcalis caustiques et les carbonates alcalins sont à peu près sans action par voie humide ; lorsqu'on les fait agir par voie sèche, même en proportion très-forte, la décomposition des fluorures n'est pas complète.

Nous citerons seulement les résultats numériques donnés par l'analyse des deux échantillons provenant de Suède ; on a dosé :

Oxyde de cérium	18,21	16,45
Yttria	9,11	8,10
Chaux	47,63	50,00
Acide fluorhydrique	25,05	25,45
	100,00	100,00

Nous ferons observer que l'acide fluorhydrique a dû être déterminé par différence, et que les échantillons analysés contenaient probablement une proportion de fluor plus forte que celle qui est indiquée dans le tableau précédent.

L'yttrocérite est évidemment un minéral complexe, c'est-à-dire un mélange de fluorure de calcium anhydre avec des fluorures d'yttrium et de cérium, qui sont peut-être hydratés, mais qui sont plus probablement accompagnés d'hydrates d'yttria et de sesquioxyde de cérium.

Analyse. — L'analyse exacte de ces minéraux présente des difficultés à peu près insurmontables : on peut doser approximativement le fluor et les différents métaux, mais il n'est pas possible de mettre en évidence, par des réactions nettes, l'état d'hydratation d'une partie des fluorures, ou de distinguer les mélanges des oxydes hydratés. De plus, le minéral étant très-rare, on ne peut ordinairement consacrer à l'analyse qu'un poids très-faible de matière. Nous décrirons les opérations qui doivent être faites pour arriver à la composition de l'yttrocérite, en supposant qu'on puisse disposer d'une quantité suffisante du minéral : dans le cas contraire on ne peut faire qu'une partie des dosages.

Détermination de l'eau. — Il faut consacrer à l'évaluation de l'eau au moins 1 gramme du minéral; on détermine la perte éprouvée par calcination, en prenant toutes les précautions que nous avons indiquées dans notre premier volume (chapitre du fluor). Le nombre obtenu n'est pas rigoureusement exact, parce qu'il est impossible d'expulser la totalité de l'eau sans chasser en même temps une petite quantité de fluor.

Dosage du fluor. — On n'obtient également pour le fluor qu'une approximation douteuse en suivant la marche que nous avons donnée dans le premier volume, et sur laquelle il est inutile d'insister de nouveau.

On fond le fluorure, parfaitement pulvérisé, avec 1 partie de quartz ou de silice pure, et avec 6 parties de carbonate alcalin. On reprend par l'eau : dans la liqueur on précipite le fluor à l'état de fluorure de calcium, après avoir séparé la plus grande partie de la silice par les actions successives de l'acide azotique et du carbonate d'ammoniaque, en opérant sur une liqueur extrêmement étendue.

Métaux. — On n'arrive pas à une exactitude plus grande pour le dosage des métaux.

Après avoir porphyrisé le minéral, on en traite de 1 à 2 grammes par l'acide sulfurique, dans une capsule de platine, tarée ou

pesée d'avance; on chauffe très-lentement au rouge sombre jusqu'à l'expulsion totale de l'acide sulfurique en excès; on pèse après refroidissement. Il suffit ordinairement d'un seul traitement par l'acide sulfurique pour décomposer entièrement les fluorures: l'augmentation de poids de la capsule donne très-exactement la somme des poids des sulfates neutres, de chaux, d'yttria, et de protoxyde de cérium.

Les sulfates sont ensuite traités par le carbonate de soude pur: la décomposition réussit peu nettement par voie humide, il est bien préférable de l'effectuer par voie sèche. En reprenant par l'eau on dissout seulement les sels alcalins, on dose l'acide sulfurique contenu dans la liqueur. En comparant les deux nombres, obtenus pour les sulfates neutres et pour l'acide sulfurique, on calcule le poids des trois oxydes, chaux, yttria, protoxyde de cérium.

La matière indissoute par l'eau est traitée par l'acide azotique; la chaux, l'yttria et l'oxyde de cérium se dissolvent avec facilité; on cherche d'abord à séparer la chaux des deux autres oxydes par l'ammoniaque, en procédant, comme nous l'avons déjà indiqué, par précipitations successives. Toutes les liqueurs ammoniacales contenant la chaux sont réunies; la terre alcaline est précipitée par l'oxalate d'ammoniaque et pesée à l'état caustique.

Le précipité d'yttria et d'oxyde de cérium produit en dernier lieu par l'ammoniaque est calciné sous le moufle, au rouge, et pesé. Le poids comprend l'yttria et le peroxyde de cérium; on a d'autre part la chaux et la somme des poids de l'yttria, de la chaux et du protoxyde de cérium. La comparaison de ces différents nombres permet d'évaluer avec quelque approximation la proportion du cérium, d'après l'oxygène absorbé par le protoxyde pour passer à l'état de peroxyde. L'approximation est un peu douteuse; cependant il convient d'observer que le calcul du cérium n'est pas influencé par l'imperfection du procédé de séparation de la chaux, tandis que pour le dosage direct du cérium dans le précipité donné par l'ammoniaque, la présence d'un peu de chaux peut fausser notablement les résultats.

Lorsqu'on se décide à employer le calcul pour évaluer l'oxyde de cérium, on obtient en même temps l'yttria par différence: le nombre est peu exact, parce que toutes les erreurs commises dans les opérations précédentes se trouvent reportées sur l'yt-

tria : on trouve généralement pour cette terre une proportion un peu trop forte, car il reste presque toujours un peu de chaux avec l'yttria et l'oxyde de cérium.

On n'arrive pas, du reste, à des résultats plus certains en effectuant la séparation de l'yttria et de l'oxyde de cérium, en utilisant l'insolubilité du sulfate double de cérium et de potasse dans une dissolution saturée de sulfate de potasse : nous avons insisté dans le paragraphe précédent sur les difficultés que présente la séparation des deux bases. L'incertitude des pesées est ici encore plus grande que dans le cas précédemment considéré, en raison de la chaux que l'yttria et l'oxyde de cérium retiennent en quantité appréciable ; la chaux se divise entre les deux oxydes, et on ne peut pas se rendre compte de la proportion de chaux qui est pesée avec chacun d'eux.

Ainsi donc, par les déterminations directes, comme par le calcul, on ne peut espérer qu'une approximation pour les métaux contenus dans le minéral ; on ne connaît exactement que la somme des poids des oxydes. En présence de toutes ces incertitudes, il est impossible d'assigner une formule minéralogique à l'yttrocérite.

CÉRITE.

La cérite se trouve en masses peu considérables dans quelques mines de Suède, notamment à *Bastnaës* : elle est amorphe, à cassure esquilleuse ; elle est dure, mais il est facile de la pulvériser et de la réduire en poudre impalpable. Sa couleur varie du rose un peu violacé au brun rougeâtre ; sa densité est un peu variable, de 4,66 à 4,912.

Elle est difficilement attaquée par l'acide azotique ; l'acide chlorhydrique concentré ne décompose lui-même complétement le silicate que si le minéral a été bien porphyrisé.

La cérite est presque toujours mélangée d'une manière assez intime avec divers minéraux : le mica, l'amphibole, la galène, les pyrites de fer et de cuivre, etc. Il est essentiel de séparer ces espèces minérales par des moyens mécaniques avant de soumettre la cérite à l'analyse. Ce triage préalable est rarement suffisant, en raison de l'intimité du mélange des divers minéraux. La cérite pure est probablement un silicate de protoxyde de cérium, mais dans les échantillons analysés on a trouvé des oxydes

de fer et de manganèse et de la chaux. Nous citerons les résultats de plusieurs analyses faites sur des échantillons de *Bastnaës*.

Silice	18,00	22,15	16,06
Protoxyde de cérium	68,59	64,30	59,93
Oxyde de fer	2,00	2,55	3,53
Oxyde de manganèse	»	1,25	0,27
Chaux	1,25	3,50	3,56
Eau	9,60	5,25	9,10
Acide carbonique	»	»	4,62
	99,44	99,00	97,07

Le dernier échantillon paraît contenir une proportion considérable d'oxyde de lantane : il renferme un peu d'alumine, qui n'a pas été pas été portée au tableau de l'analyse.

Analyse. — Nous ne nous occuperons pas ici de la détermination de l'eau et de l'acide carbonique, qui sont faites par les méthodes précédemment exposées ; nous dirons seulement qu'on ne peut pas obtenir pour l'eau un nombre très-exact ; il y a toujours peroxydation partielle du cérium pendant la calcination ; la perte de poids est un peu trop faible.

Pour l'analyse elle-même on attaque, par l'acide chlorhydrique concentré, 3 grammes de la cérite parfaitement porphyrisée : bien que le silicate ne renferme qu'une proportion assez faible de silice, il résiste longtemps à l'action de l'acide ; il faut chauffer pendant au moins vingt-quatre heures à la température de 60 à 65 degrés, en remplaçant l'acide à mesure qu'il s'évapore et en agitant fréquemment la matière indissoute, qui se réunit au fond de la capsule. Lorsque l'aspect de cette matière permet de considérer l'attaque du silicate comme complète, on évapore à sec ; on maintient le résidu à une température voisine de 100 degrés pendant vingt-quatre heures ; on reprend par l'acide chlorhydrique. La silice seule reste insoluble, on la pèse après l'avoir bien lavée, séchée et calcinée.

La liqueur chlorhydrique qui renferme tous les oxydes est saturée presque exactement par l'ammoniaque : on emploie ce réactif en quantité telle qu'il ne se produise aucun précipité, et que la liqueur ne renferme plus qu'une proportion extrêmement faible d'acide libre. Dans la dissolution à peu près neutre, ainsi préparée, on verse progressivement de l'acide oxalique

pur, tant que ce réactif produit un précipité; il convient d'éviter un très-grand excès d'acide oxalique, et cependant il faut que le réactif soit en quantité plus que suffisante pour transformer la totalité du chlorure de cérium en oxalate. On laisse en repos pendant vingt-quatre heures; on reçoit ensuite le précipité sur un filtre, et on le lave avec une dissolution étendue d'oxalate d'ammoniaque.

Le cérium reste en entier sur le filtre à l'état d'oxalate, avec une petite quantité d'oxalate de chaux; la liqueur acidulée renferme l'alumine, les oxydes de fer et de manganèse, et un peu de chaux.

Précipité. — Les oxalates sont calcinés sous le moufle pendant quelques minutes : il est inutile de prolonger la calcination, dont le seul but est l'expulsion de l'acide oxalique. Les oxydes sont ensuite dissous par l'acide azotique; la séparation de la chaux et de l'oxyde de cérium est faite, comme nous l'avons indiqué précédemment, par l'ammoniaque. La chaux étant en quantité très-petite, il suffit ordinairement de deux précipitations successives pour produire une séparation à peu près nette. Le cérium est pesé à l'état de sesquioxyde calciné sous le moufle.

Les liqueurs ammoniacales contenant la chaux sont très-étendues; on les concentre et on les conserve pour les réunir plus tard à la dissolution renfermant le reste de la chaux, provenant de l'autre partie de l'analyse.

Liqueur acidulée. — La dissolution chlorhydrique renferme de l'acide oxalique, dont il faut avant tout se débarrasser. On évapore à siccité, on calcine peu à peu le résidu jusqu'au rouge sombre. Cette opération expose à des pertes appréciables, par suite de la volatilité des chlorures; on doit se résigner à ces pertes, qui sont inévitables. La matière calcinée est traitée par l'acide azotique un peu concentré, auquel il faut quelquefois ajouter un peu d'acide chlorhydrique pour obtenir la dissolution complète des oxydes de fer et de manganèse.

La liqueur acide, étendue d'eau, est traitée par l'ammoniaque; le précipité contient l'alumine, les oxydes de fer et de manganèse, une partie de la chaux. Une portion de la chaux seulement reste dans la dissolution ammoniacale: on conserve cette dissolution pour la réunir en temps opportun à celle dont nous avons parlé précédemment.

Le précipité est dissous dans l'acide azotique, la liqueur est évaporée à siccité, et le résidu est chauffé à 180 degrés environ, jusqu'à la décomposition totale des azotates d'alumine, de fer et de manganèse ; la matière calcinée est ensuite traitée par une dissolution saturée d'azotate d'ammoniaque, à une température voisine de 100 degrés. La chaux seule se dissout : l'alumine, les oxydes de fer et de manganèse restent insolubles. On réunit alors toutes les liqueurs qui contiennent la chaux, et on précipite la terre alcaline par l'oxalate d'ammoniaque ; on pèse la chaux à l'état caustique.

Les peroxydes indissous par l'azotate d'ammoniaque sont calcinés et pesés ; lorsque leur poids est faible, il n'est pas utile de faire leur séparation ; il suffit de constater la présence ou l'absence de l'alumine et du peroxyde de fer. Lorsque, au contraire, le poids de ces peroxydes est un peu fort, il y a quelque intérêt à déterminer, au moins approximativement, leurs proportions. On les soumet à l'action de l'hydrogène, au rouge vif ; après refroidissement dans ce gaz, on traite par l'eau faiblement acidulée par l'acide chlorhydrique, qui dissout le fer et le protoxyde de manganèse.

L'alumine reste insoluble ; il faut calciner la matière indissoute par l'acide faible, et s'assurer que cette matière est bien réellement de l'alumine ; mais il est inutile de la peser ; il y a eu certainement perte d'alumine pendant la réduction ; on obtient une détermination plus exacte en pesant les oxydes de fer et de manganèse et en calculant l'alumine par différence.

Pour doser les oxydes métalliques, on doit d'abord peroxyder le protoxyde de fer par l'acide azotique ; on précipite les deux oxydes ensemble par l'ammoniaque ; on les pèse après calcination. On procède ensuite à leur séparation, ou bien, ce qui suffit presque toujours, à la recherche qualitative du manganèse. Nous reviendrons, dans les chapitres suivants, sur les procédés de séparation et de dosage des deux métaux.

SILICATES COMPLEXES.

L'oxyde de cérium entre en proportion très-variable dans un assez grand nombre de silicates, qui renferment en même temps de l'yttria, de la chaux, de la magnésie, de l'alumine, des oxydes

de fer et de manganèse. Presque tous ces silicates sont complétement attaqués par l'acide chlorhydrique concentré lorsqu'ils ont été réduits en poudre impalpable par porphyrisation et par lévigation.

Leur analyse doit être faite à peu près comme celle de la cérite ; on se trouve seulement en présence de difficultés bien plus grandes pour le dosage du cérium, parce qu'il faut séparer l'oxyde de cérium de l'yttria. Les détails dans lesquels nous sommes entré précédemment suffisent pour faire comprendre de quelle manière il convient de conduire les opérations ; nous donnerons seulement la composition des quatre espèces minérales qui renferment le plus de cérium.

Gadolinite. — On désigne sous ce nom des silicates très-divers : les uns contiennent principalement de l'yttria, et renferment à peine quelques centièmes d'oxyde de cérium ; d'autres, au contraire, tiennent de 15 à 20 pour 100 de cet oxyde.

Les gadolinites tenant beaucoup d'oxyde de cérium ont été trouvées à *Brodbo*, à *Finbo*, à *Ytterby*, etc., en Suède ; à *Disko*, au Groënland ; près de *Galway*, en Irlande. Elles sont en petites masses arrondies, d'une texture à peine cristalline, entourées d'une croûte terreuse, jaune ; elles se présentent rarement en cristaux un peu nets. Leur couleur varie du noir au brun verdâtre ; leur éclat est vitreux ou résineux ; leur densité est généralement comprise entre 4,28 et 4,35. Lorsqu'elles sont convenablement porphyrisées, elles font gelée avec l'acide chlorhydrique concentré. Nous donnons dans le tableau suivant les résultats de plusieurs analyses.

	Finbo.	Brodbo.	Ytterby.
Silice	25,80	24,16	25,62
Yttria	45,00	45,93	50,00
Oxyde de cérium	16,69	16,90	7,90
Oxyde de fer	10,26	11,34	14,44
Chaux	0,60	0,60	1,30
Magnésie	»	»	0,54
Alumine	»	»	0,48
	98,35	98,93	100,28

Allanite. — Ce minéral a été signalé dans plusieurs localités, en Suède, dans la Thuringe, dans l'Amérique du Nord, en petits grains arrondis ou angulaires, en cristaux prismatiques, effilés ou aplatis, dont la forme paraît être la même que celle de l'épi-

dote. La couleur de l'allanite varie du brun foncé au brun jaunâtre ; son éclat est tantôt presque métallique et tantôt résineux ; il raye le verre ; sa densité varie entre 3,90 et 4,20. Il est complétement attaquable par l'acide chlorhydrique concentré ; sous l'action de cet acide, la silice se sépare en gelée lorsque le minéral est parfaitement porphyrisé. L'allanite est un silicate dont les bases sont : l'alumine, l'oxyde de fer, l'oxyde de manganèse, l'oxyde de cérium, la chaux et la magnésie ; les analyses de quelques échantillons signalent une faible proportion d'eau. Nous donnons les résultats de plusieurs analyses :

	Suède.		West-Point.
Silice	33,02	34,69	33,83
Alumine	15,23	15,58	13,61
Oxyde de fer	15,10	14,42	16,05
Oxyde de cérium	21,60	19,65	20,90
Chaux	11,08	11,90	9,36
Magnésie	»	1,09	1,40
Oxyde de manganèse	0,40	1,55	0,82
Eau	3,00	0,52	2,95
	99,43	99,40	98,92

La proportion de l'eau étant très-faible, on considère ordinairement l'allanite comme un silicate anhydre à plusieurs bases.

Cérine. — La cérine est également un silicate anhydre, dont la composition est très-voisine de celle de l'allanite ; elle a été signalée principalement à *Bastnaës* et *Riddarhyttan*.

Elle se présente en petites masses cristallines et même en cristaux à peu près nets, d'un brun très-foncé, d'une densité comprise entre 3,77 et 3,80. Les analyses de deux échantillons ont donné :

Silice	30,17	32,06
Alumine	11,31	6,49
Oxyde de fer	20,72	25,26
Oxyde de cérium	28,19	26,25
Chaux	9,12	8,08
Magnésie	»	1,16
Eau	»	0,60
	99,51	99,90

Orthite. — Ce minéral diffère notablement des deux précédents ; il renferme une proportion d'eau assez grande pour que

le silicate multiple soit considéré comme hydraté. On l'a signalé dans quelques localités, notamment en Suède, à *Finbo* et à *Ytterby*. Il se présente en petites masses ou en cristaux aciculaires, dont la couleur varie du brun foncé au brun jaunâtre ; il est moins dur que l'allanite ; sa densité est comprise entre 3,28 et 3,65. Il est assez facilement attaqué par l'acide chlorhydrique et même par l'acide azotique concentré. L'orthite contient comme bases l'alumine, l'yttria, la chaux, la magnésie, les oxydes de fer, de manganèse, de cérium, et même la potasse et la soude ; nous citerons les résultats de trois analyses faites sur des échantillons provenant de *Finbo*, de *Fahlun* et d'*Ytterby*.

Silice	36,25	32,00	36,24
Alumine	14,00	14,80	8,18
Oxyde de fer	11,42	12,44	9,06
Oxyde de cérium	17,39	19,44	4,98
Chaux	4,87	7,84	5,48
Magnésie	»	»	0,61
Yttria	3,80	3,44	29,81
Oxyde de manganèse	1,36	3,40	»
Potasse et soude	»	»	0,61
Eau	8,70	5,36	4,59
	97,79	98,72	99,56

CHAPITRE IX.

MANGANÈSE. $Mn = 345,00$.

Le manganèse ne peut être obtenu que difficilement à l'état métallique ; on le prépare en chauffant un des oxydes au creuset brasqué, à la température des essais de fer. Le culot ainsi obtenu est blanc, dur, cassant, à texture cristalline ; quelquefois même on trouve dans l'intérieur du culot une cavité tapissée de petits cristaux prismatiques. Il est probable, on pourrait même dire qu'il est certain, que cette matière métallique n'est pas du manganèse pur ; elle est analogue à la fonte qu'on obtient dans les mêmes circonstances avec l'oxyde de fer. Le manganèse métallique n'ayant aucun emploi industriel ou scientifique, on n'a soumis qu'à un très-petit nombre d'expériences le produit de la réduction de l'oxyde au creuset brasqué. Nous citerons les propriétés les plus saillantes.

Il s'altère à l'air, et décompose lentement l'eau à la température ordinaire ; on ne peut le conserver que dans l'huile de naphte, comme les métaux alcalins. Chauffé sous le moufle et jusqu'au rouge, il passe entièrement à l'état d'oxydation qu'on désigne sous le nom d'*oxyde rouge*. A la même température, et dans un courant de vapeur d'eau, le manganèse s'oxyde très-rapidement et passe encore au même degré d'oxydation. Il est attaqué facilement par les acides concentrés ou étendus ; lorsqu'on fait agir les acides non oxydants, il y a dégagement d'hydrogène. Il se dissout lentement, sans dégagement de gaz, dans l'acide sulfureux.

Le manganèse forme avec l'oxygène un très-grand nombre de composés, dont nous exposerons les principaux caractères dans le paragraphe 1er. Il est cependant toujours facile d'amener le métal à un degré d'oxydation bien déterminé ; tous les composés oxygénés sont ramenés à l'état de protoxyde, MnO, lorsqu'on les chauffe au rouge dans l'hydrogène ; on obtient l'oxyde Oxydes.

rouge, Mn^3O^4, en chauffant les oxydes au rouge dans une atmosphère oxydante, par exemple sous le moufle.

Sulfure. La combinaison du manganèse et du soufre se fait directement à l'aide de la chaleur ; le sulfure qui est produit répond, pour sa composition, au protoxyde ; il est représenté par la formule MnS. On obtient le même composé en faisant agir l'hydrogène sulfuré sur un oxyde de manganèse, au rouge vif, ou bien encore en chauffant au rouge le sulfate de manganèse, intimement mélangé avec une proportion convenable de charbon. En chauffant le sulfate dans un courant d'hydrogène, on n'obtient pas la transformation totale de l'oxyde en sulfure ; il se produit, suivant quelques chimistes, un composé défini d'oxyde et de sulfure.

Le sulfure préparé par voie sèche est insoluble dans l'eau et inaltérable à l'air à la température ordinaire ; il est attaqué très-aisément par les acides non oxydants, alors même qu'ils sont très-étendus. Cette réaction est quelquefois utilisée dans les analyses.

Le sulfure paraît pouvoir se combiner au rouge avec les sulfures alcalins et avec divers sulfures métalliques ; ces composés n'ont pas été bien étudiés ; on sait seulement qu'ils sont très-fusibles, et qu'ils sont presque tous attaquables avec la plus grande facilité par les acides, avec dégagement d'hydrogène sulfuré.

Lorsqu'on fait agir le sulfhydrate d'ammoniaque sur une dissolution de manganèse, on voit se former un précipité volumineux, très-gélatineux, couleur de chair ; on ne connaît pas exactement sa composition, bien qu'on le produise très-fréquemment dans les analyses. Il est nettement insoluble dans l'eau et dans les sels ammoniacaux, soluble, au contraire, avec la plus grande facilité dans les acides les plus faibles, très-notablement soluble dans une dissolution un peu concentrée d'hydrogène sulfuré. Il est trop gélatineux pour être lavé complètement, même par décantations ; il faut d'ailleurs se servir, pour le lavage, d'eau fortement chargée de sulfhydrate d'ammoniaque, car le composé s'altère presque immédiatement au contact de l'air, en donnant naissance à un sel de manganèse dont la composition n'a pas encore pu être déterminée. De plus, ce *sulfure* passe aisément à travers les pores du papier lorsqu'on cherche à le recueillir sur un filtre peu de temps après l'avoir précipité.

La filtration présente de très-grandes difficultés ; il faut attendre, pendant vingt-quatre heures au moins, que le précipité produit par le sulfhydrate soit parfaitement rassemblé et surmonté d'une liqueur tout à fait claire, décanter la majeure partie de la liqueur, faire passer rapidement le précipité sur un grand filtre, en le maintenant constamment recouvert de sulfhydrate d'ammoniaque. Pendant la dessiccation, le précipité se contracte beaucoup, et brunit dans toutes les parties qui viennent en contact avec l'air atmosphérique ; cette altération n'a aucun inconvénient dans les opérations analytiques.

Le manganèse et le chlore ont l'un pour l'autre une très-grande affinité et se combinent directement, même à la température ordinaire. On connaît plusieurs chlorures. Chlorures.

Le plus stable, et en même temps celui qui se présente le plus fréquemment dans les analyses, est le protochlorure $MnCl$. Sa dissolution n'attire pas l'oxygène de l'air, n'est pas altérable par le chlore, alors même qu'elle est très-étendue ; lorsqu'on l'évapore à sec, il y a toujours entraînement notable du chlorure de manganèse par la vapeur d'eau, et, de plus, dégagement d'acide chlorhydrique ; le résidu desséché renferme une proportion variable, mais toujours très-grande, d'oxyde de manganèse.

Lorsqu'on traite à froid, par l'acide chlorhydrique concentré, un oxyde supérieur de manganèse, il se forme probablement un chlorure correspondant à l'oxyde, car on obtient une liqueur brune. Ces composés sont peu stables, ils passent plus ou moins rapidement à l'état de protochlorure, avec dégagement de chlore, soit quand on fait chauffer doucement le vase dans lequel on opère, soit même à la température ordinaire, au contact de l'oxyde en excès.

On a préparé un perchlorure correspondant à l'acide manganique, en traitant par l'acide sulfurique fumant un mélange de chlorure de sodium et de permanganate de potasse. Ce composé est liquide au-dessous de 15 degrés, très-volatil, décomposé presque instantanément par l'eau.

Les combinaisons du manganèse avec le brome et avec l'iode ont les plus grandes analogies avec les chlorures ; ces composés se présentent bien rarement dans les analyses. Bromures et iodures.

Avec le fluor, le manganèse forme plusieurs combinaisons. Fluorures.

Le protofluorure est insoluble dans l'eau, mais il se dissout

assez facilement dans la plupart des acides étendus, et même dans plusieurs dissolutions salines, notamment dans les sels ammoniacaux.

Le sesquifluorure est beaucoup plus stable que le chlorure correspondant; il est soluble dans l'eau, et sa dissolution, soumise à une évaporation lente, donne des cristaux très-nets, d'un brun rougeâtre.

On a obtenu un perfluorure dont la composition paraît être représentée par la formule Mn^2Fl^7, analogue à celle de l'acide permanganique. On le prépare en traitant par l'acide sulfurique fumant un mélange en parties égales de permanganate de potasse et de spathfluor. Le perfluorure est un gaz verdâtre, soluble dans l'eau; la dissolution, très-stable, est colorée en rouge foncé.

Phosphure; arséniure. Le manganèse ne paraît pas avoir une très-grande affinité pour le phosphore et pour l'arsenic; on ne parvient à obtenir du phosphure ou de l'arséniure qu'en faisant agir le phosphore ou l'arsenic sur le manganèse métallique. La calcination du phosphate au creuset brasqué, à la température des essais de fer, ne donne que des globules de phosphure; la plus grande partie du phosphate résiste à la réduction. L'arséniate, traité de même au creuset brasqué, est entièrement décomposé, mais le culot obtenu ne renferme que des traces d'arsenic.

Alliages. Les alliages du manganèse ont été peu étudiés; les plus importants, au point de vue industriel, sont ceux qu'il forme avec le fer; les fontes provenant du traitement des minerais de fer manganésifères contiennent une certaine proportion de manganèse: ce métal donne aux fontes des propriétés spéciales.

§ 1. — Combinaisons du manganèse avec l'oxygène.

Le manganèse forme avec l'oxygène quatre oxydes et deux acides; deux seulement des oxydes peuvent se combiner avec les acides; les sels de sesquioxyde sont très-peu stables, en sorte qu'au point de vue des analyses, le protoxyde est la véritable base formée par le manganèse. Les acides manganique et permanganique possèdent une assez grande énergie acide, mais en même temps ils perdent une partie de leur oxygène avec beau-

coup de facilité ; ils ne peuvent se combiner qu'avec les bases non suroxydables ; ils ne peuvent exister en présence des hydracides.

PROTOXYDE DE MANGANÈSE. MnO.

On obtient ordinairement le protoxyde de manganèse, dans les analyses, en réduisant par l'hydrogène, au rouge vif, un oxyde supérieur préalablement calciné ; lorsque le refroidissement s'est fait dans l'hydrogène, l'oxyde obtenu répond exactement à la formule MnO. Il est d'un vert assez foncé ; il ne s'altère pas à la température ordinaire au contact de l'air sec ou humide, mais il s'oxyde avec facilité lorsqu'on le chauffe dans une atmosphère non réductrice. Au rouge vif, il se transforme complétement en oxyde rouge, Mn^3O^4, dans un courant de vapeur d'eau aussi bien que sous le moufle.

Il se combine aisément avec les acides étendus ; traité par l'acide azotique, le protoxyde de manganèse se dissout ; la liqueur contient de l'azotate de protoxyde ou de l'azotate de sesquioxyde, suivant la température et le degré de concentration de l'acide. Avec l'eau régale chlorhydrique, la dissolution contient tout le manganèse à l'état de protoxyde, pourvu qu'on la fasse chauffer pendant quelque temps à 50 ou 60 degrés.

Le protoxyde de manganèse forme avec l'eau un hydrate blanc, gélatineux, très-altérable à l'air ; il brunit presque immédiatement en absorbant l'oxygène ; en raison de cette facile altération, il a été impossible de déterminer exactement sa composition. Lorsqu'il vient d'être précipité, et qu'il est à peine altéré, il se dissout intégralement dans l'ammoniaque et dans les sels ammoniacaux. La dissolution dans l'ammoniaque seule est très-peu stable ; au contact de l'air elle se trouble en peu de temps, et laisse déposer lentement la totalité du manganèse à l'état d'oxyde hydraté brun ; l'oxydation du protoxyde se fait donc dans la liqueur ammoniacale, à peu près de la même manière que celle du protoxyde hydraté, encore humide, exposé à l'air ; elle a lieu plus lentement, mais tout aussi complétement.

Lorsque le protoxyde se trouve dans une dissolution ammoniacale contenant beaucoup de sels ammoniacaux, la suroxydation du protoxyde au contact de l'air se fait encore avec une lenteur plus grande, mais elle est tout aussi complète. Les dissolutions

des sels doubles d'ammoniaque et de protoxyde de manganèse, qui ne contiennent pas d'ammoniaque libre, se troublent à peine au bout de plusieurs jours, et ne laissent déposer qu'une portion du manganèse à l'état d'oxyde brun [1], même après un contact prolongé avec l'air atmosphérique. La présence d'un excès d'ammoniaque paraît être une condition nécessaire, sinon de la suroxydation partielle, au moins de la suroxydation totale du protoxyde. Plusieurs sels doubles ammoniacaux sont même inaltérables à l'air, en dissolution comme en cristaux.

Le protoxyde de manganèse ne se combine pas avec les alcalis. Avec les acides, avec les dissolutions salines, il se comporte comme base très-énergique, toutes les fois qu'il est placé dans des circonstances telles, qu'il ne puisse pas se suroxyder trop rapidement : ainsi, l'hydrate encore humide attire l'acide carbonique de l'air ; ainsi encore, l'hydrate précipite les oxydes de nickel, de cobalt, de cuivre, de leurs dissolutions.

Le protoxyde de manganèse contient :

Manganèse	77,53
Oxygène	22,47
	100,00

SELS DE PROTOXYDE DE MANGANÈSE.

La plupart des sels de protoxyde de manganèse sont solubles dans l'eau ; les dissolutions étendues sont incolores ; concentrées, elles ont une légère teinte rosée ; la même coloration se présente dans quelques sels cristallisés. Le protoxyde forme avec assez de facilité des sels doubles, notamment avec l'ammoniaque ; ils sont presque tous solubles et cristallisables. Les composés salins les moins solubles sont : le *carbonate*, l'*oxalate*, le *phosphate simple*, le *phosphate double ammoniacal*, et les deux *arséniates* correspondants.

Carbonate. — Le carbonate neutre, obtenu par double décomposition, est nettement insoluble dans l'eau ; il est blanc, gélatineux ; il retient, même après des lavages prolongés, une proportion appréciable du carbonate alcalin dont on s'est servi pour la précipitation. Il est un peu soluble dans les dissolutions de car-

[1] On n'a pas déterminé la composition exacte de cet oxyde brun ; il est à présumer que le protoxyde passe à l'état de sesquioxyde hydraté.

bonates neutres de potasse et de soude, plus soluble encore dans les bicarbonates, et surtout dans le carbonate d'ammoniaque, dans presque tous les sels ammoniacaux. Il ne se sépare pas complétement de ces dissolutions par une ébullition très-prolongée.

Exposé au contact de l'air lorsqu'il est encore humide, il s'altère très-lentement et brunit comme l'hydrate; mais la suroxydation est seulement partielle.

Oxalate. — L'oxalate est blanc, un peu grenu, à peu près insoluble dans l'eau et dans l'acide oxalique très-étendu. Il se dissout avec assez de facilité dans l'acide oxalique un peu concentré; il est aisément soluble dans les acides azotique, chlorhydrique, etc., un peu étendus, dans la plupart des sels ammoniacaux en dissolutions concentrées. Lorsqu'il a été dissous dans un acide faible, azotique ou chlorhydrique, il est précipité de nouveau quand on sature l'acide libre par l'ammoniaque; ce précipité disparaît rapidement par addition d'ammoniaque et d'un sel ammoniacal en excès suffisant. La liqueur ammoniacale, exposée au contact de l'air, laisse déposer lentement la totalité du manganèse à l'état d'oxyde brun.

Phosphates. — Le phosphate simple, obtenu en versant du phosphate de soude dans une dissolution neutre de manganèse, est hydraté; il est insoluble dans l'eau, et se rassemble avec lenteur; il est blanc, gélatineux, volumineux, très-difficile à laver, à peu près inaltérable à l'air à la température ordinaire. Il se dissout rapidement dans presque tous les acides minéraux et organiques.

Lorsqu'on traite par le phosphate de soude une dissolution de manganèse qui renferme des sels ammoniacaux, on obtient un précipité cristallin, un peu gélatineux, qui est du phosphate double de manganèse et d'ammoniaque, un peu soluble dans l'eau. Il est bien moins insoluble que le sel double correspondant de magnésie dans l'ammoniaque et dans les sels ammoniacaux. La dissolution ammoniacale, au contact de l'air, laisse déposer lentement la totalité du manganèse, par suite de la suroxydation du protoxyde; le précipité est brun, gélatineux; il contient une proportion appréciable d'acide phosphorique; on peut le considérer comme un sous-phosphate hydraté de sesquioxyde.

Le phosphate double est, comme le sel simple, soluble avec facilité dans les acides étendus.

Arséniates. — Les arséniates ont des caractères analogues; l'arséniate simple est plus gélatineux; le sel double ammoniacal se dissout plus facilement dans les sels ammoniacaux.

Caractères principaux des dissolutions. — Nous prendrons pour exemple la dissolution de protochlorure de manganèse, peu acide, et notablement étendue. Elle présente les caractères suivants lorsqu'on la traite par les réactifs employés le plus ordinairement dans les analyses.

Les alcalis fixes produisent des précipités blancs, de protoxyde hydraté, devenant presque immédiatement d'un brun très-sale par l'agitation, qui met l'hydrate en contact avec l'air.

L'hydrate altéré s'attache aux parois des vases, et ne peut plus en être détaché mécaniquement. Avant ou après son altération, l'hydrate est insoluble dans un excès d'alcali. Il se dissout avec rapidité lorsqu'on fait arriver un courant de chlore, après avoir ajouté une certaine quantité de potasse ou de soude; le protoxyde passe à l'état d'acide manganique ou d'acide permanganique, suivant les proportions respectives de chlore et d'alcali; la dissolution est colorée en vert ou en rouge.

Lorsqu'après avoir précipité l'hydrate par un alcali, on prend les plus grandes précautions pour éviter le contact de l'air, ou de l'eau contenant de l'air en dissolution, on parvient à laver le précipité, qui reste à peu près blanc. Par des décantations un peu multipliées, on lui enlève la totalité de l'alcali libre, et du sel alcalin dont il était imprégné au moment de sa formation. Si, au contraire, dans la précipitation et pendant les lavages, l'hydrate devient brun par suroxydation du protoxyde, il n'est plus possible de lui enlever la totalité de l'alcali par des lavages prolongés. Ce fait paraît démontrer que le sesquioxyde de manganèse peut former, par voie humide, avec les alcalis des combinaisons mal définies, mais résistant longtemps à l'action de l'eau.

Les carbonates neutres alcalins et les bicarbonates produisent des précipités blancs, de carbonate de manganèse, très-gélatineux, très-difficile à laver, peu altérable à l'air, un peu soluble dans les carbonates neutres, plus soluble dans les bicarbonates, encore plus soluble dans l'eau chargée d'acide carbonique. En

soumettant à une ébullition prolongée ces dissolutions, partielles ou complètes, du carbonate de manganèse dans ces divers réactifs, on arrive à précipiter la plus grande partie du manganèse; cependant, tant que le carbonate alcalin se trouve en quantité notable en présence du carbonate métallique, une partie de ce dernier reste dissoute.

Il n'est possible d'arriver à la précipitation complète du manganèse qu'en faisant agir les carbonates neutres alcalins sur une liqueur rigoureusement neutre de manganèse, et en évitant avec le plus grand soin un excès, même très-faible, des réactifs. Le précipité obtenu retient une quantité appréciable d'alcalis, même après des lavages prolongés, faits à l'eau bouillante. En raison de ces difficultés, on se sert bien rarement des carbonates alcalins dans les analyses des minéraux qui contiennent du manganèse.

L'ammoniaque, ajoutée peu à peu, donne un précipité d'un blanc sale, qui s'altère rapidement, devient brun et s'attache aux parois des fioles; il ne se produit pas lorsque la dissolution renferme assez d'acide libre pour que la totalité de manganèse puisse passer à l'état de sel double ammoniacal. Le précipité est d'ailleurs soluble dans un excès d'ammoniaque; il se dissout complétement lorsque le réactif est ajouté en excès avant que le précipité soit sensiblement altéré; il se dissout seulement en partie dans le cas contraire. Les sels ammoniacaux dissolvent également le précipité produit par l'ammoniaque, intégralement lorsqu'il est encore blanc, partiellement lorsque ce précipité a déjà bruni. La dissolution ammoniacale, exposée au contact de l'air, laisse déposer progressivement, et avec plus ou moins de rapidité, la totalité du manganèse à l'état d'oxyde brun.

Le carbonate d'ammoniaque se comporte en partie comme l'ammoniaque, en partie comme les carbonates alcalins; il produit d'abord un précipité blanc de carbonate de manganèse, entièrement, mais difficilement soluble dans un excès de réactif. La dissolution, exposée au contact de l'air, laisse déposer peu à peu de l'oxyde brun qui adhère aux parois du vase. La suroxydation du protoxyde de manganèse devient plus rapide par addition d'ammoniaque.

Le phosphate de soude ne produit aucun précipité dans la dissolution chlorhydrique de manganèse, lorsqu'elle contient de l'acide libre; dans une liqueur neutre, il donne un précipité

blanc, gélatineux, de phosphate hydraté, facilement soluble dans les acides.

Lorsqu'on fait agir le phosphate de soude sur une dissolution contenant le manganèse à l'état de sels doubles ammoniacaux, on obtient un précipité cristallin de phosphate double, se formant avec lenteur, et ne disparaissant pas dans l'ammoniaque employée en petite quantité; on parvient difficilement à le dissoudre d'une manière complète dans un grand excès d'ammoniaque et de sels ammoniacaux. La liqueur ammoniacale, exposée à l'air, se trouble en peu de temps, et laisse déposer de l'oxyde brun.

L'acide oxalique ne donne pas de précipité dans la dissolution acide; il produit un précipité blanc, grenu, dans les sels neutres de manganèse. La précipitation du métal à l'état d'oxalate est complète au bout de quelques heures, lorsqu'on n'a pas employé un trop grand excès d'acide oxalique; l'oxalate ne s'altère pas à l'air à la température ordinaire, il se laisse assez bien laver avec de l'eau pure.

L'oxalate d'ammoniaque, versé progressivement dans une dissolution neutre de manganèse, donne également un précipité blanc d'oxalate de manganèse; mais le précipité disparaît lentement à mesure que l'oxalate d'ammoniaque devient en excès. La dissolution contient alors le manganèse à l'état de sels doubles ammoniacaux; elle ne se trouble pas à l'air, même après plusieurs jours. Le précipité donné par l'oxalate d'ammoniaque se dissout plus rapidement lorsqu'on ajoute à l'oxalate de l'ammoniaque et du sel ammoniac; exposée au contact de l'air, la dissolution ammoniacale se trouble en peu de temps et laisse déposer peu à peu la totalité du manganèse à l'état d'oxyde brun.

Le carbonate de baryte naturel, réduit en poudre fine, ajouté en grand excès dans une dissolution neutre de manganèse, ne donne aucun précipité *immédiat* à froid; on peut même prolonger le contact du carbonate de baryte avec la dissolution pendant un jour ou deux sans qu'il y ait précipitation de manganèse, pourvu qu'on opère dans une fiole à peu près remplie par le liquide et bouchée hermétiquement. Au contact de l'air, le manganèse se dépose peu à peu à l'état d'oxyde brun.

L'action est analogue à celle qu'on observe dans une liqueur ammoniacale exposée au contact de l'air, seulement elle est un peu plus lente.

A la température de l'ébullition le carbonate de baryte pulvérisé précipite complétement le manganèse ; le précipité est d'un brun clair ; sa composition n'a pas encore été déterminée, il est probablement un mélange de sesquioxyde hydraté, de sesquioxyde combiné avec la baryte, et de sous-sels de protoxyde. Même à cette température, le carbonate de baryte paraît agir seulement comme une base faible, et ne déplacer le protoxyde de manganèse de ses combinaisons avec les acides qu'en raison de la très-grande affinité de ce protoxyde pour l'oxygène.

Le carbonate de baryte artificiel précipite bien plus facilement le manganèse que le carbonate naturel, et semble donner lieu à des réactions un peu différentes. On s'en rend compte aisément en réfléchissant que le carbonate artificiel est bien plus divisé, et qu'il contient une quantité appréciable de carbonate de soude. Les réactions dues au carbonate alcalin se superposent à celles qui sont dues au carbonate de baryte, et même les précèdent dans la plupart des cas.

Le carbonate de chaux se comporte tout à fait comme le carbonate de baryte.

La litharge passée au tamis de crin un peu fin n'exerce aucune action sur la dissolution chlorhydrique de manganèse, soit à froid, soit même à l'ébullition, dans des fioles ouvertes, aussi bien qu'à l'abri du contact de l'air. Il en est de même de l'oxyde de cuivre préparé par voie sèche ; au contraire, les oxydes de plomb et de cuivre préparés par voie humide, employés en excès convenable, agissent à peu près comme les carbonates de baryte et de chaux. Nous indiquerons dans le chapitre suivant de quelle manière ces diverses réactions peuvent être utilisées pour la séparation du fer et du manganèse.

L'hydrogène sulfuré est sans action sur les dissolutions de manganèse, acides ou neutres, qui contiennent des acides un peu énergiques. Il produit un précipité très-léger de sulfure de manganèse dans la dissolution neutre et très-étendue d'acétate de manganèse ; le précipité disparaît lorsque l'hydrogène sulfuré est en proportion un peu forte. La liqueur ne se trouble pas quand elle est acidulée par l'acide acétique.

Lorsqu'on fait agir l'hydrogène sulfuré sur une dissolution faiblement acide d'acétates de manganèse, de fer, de cobalt, de nickel, de zinc, etc., ces derniers métaux sont précipités à l'état

de sulfures, partiellement ou en totalité, le manganèse reste en entier dissous. Cette réaction est très-nette, à la condition expresse que l'hydrogène sulfuré soit employé en excès considérable ; dans le cas contraire, les sulfures précipités retiennent un peu de sulfure de manganèse. Il est probable, d'après cela, que la formation du sulfure de manganèse, par l'action de l'hydrogène sulfuré sur une liqueur acétique étendue et faiblement acide, est facilitée notablement par la présence des métaux qui sont précipités facilement par le réactif en présence d'un peu d'acide acétique libre. La netteté de la séparation, c'est-à-dire la non-précipitation du manganèse, résulte principalement de la solubilité de son sulfure dans une liqueur très-chargée d'hydrogène sulfuré. Le manganèse est pour ainsi dire à la limite des métaux qui ne sont pas précipitables par l'hydrogène sulfuré dans une liqueur acétique, contenant seulement une proportion très-faible de cet acide libre.

Le sulfhydrate d'ammoniaque précipite complétement le manganèse à l'état de sulfure ; la couleur du précipité est caractéristique; il suffit d'une trace de fer, de nickel, etc., dans la liqueur, pour que le sulfure précipité soit teinté en gris plus ou moins vedâtre. Le sulfure de manganèse se rassemble avec lenteur, surtout lorsqu'il se forme dans des dissolutions très-étendues; ainsi que nous l'avons déjà dit, il passe aisément à travers les pores du papier; il s'altère à l'air avec la plus grande rapidité; il se dissout dans les acides les plus faibles; il est tout à fait insoluble dans le sulfhydrate. La précipitation du manganèse par ce réactif est donc parfaitement nette, mais en même temps l'application de cette réaction dans les analyses est une des opérations les plus délicates qu'on puisse avoir à effectuer. Pour laver convenablement le sulfure, pour le recueillir intégralement sur un filtre, il faut une attention de tous les instants.

Le prussiate jaune produit des précipités blancs dans les dissolutions de manganèse à peu près neutres : ils se dissolvent assez facilement dans l'acide chlorhydrique; lorsque l'acide est un peu concentré, la dissolution se colore en bleu, par suite de la décomposition partielle du réactif. Le prussiate rouge donne des précipités bruns, également solubles dans un excès d'acide chlorhydrique.

La présence des matières organiques enlève beaucoup de netteté aux réactions que nous venons d'indiquer ; la précipitation

du manganèse à l'état de sulfure par le sulfhydrate d'ammoniaque est elle-même rendue plus lente, mais elle peut encore être obtenue bien complète.

OXYDE ROUGE DE MANGANÈSE. Mn^3O^4.

L'oxyde rouge de manganèse est souvent préparé dans les opérations analytiques, et toujours par la calcination au rouge très-vif, et dans une atmosphère oxydante, d'un oxyde supérieur, ou bien du sulfure de manganèse, plus rarement par la calcination du protoxyde.

Lorsqu'on opère sur le protoxyde ou sur un oxyde supérieur, on arrive avec la plus grande facilité à obtenir un oxyde qui répond exactement à la formule Mn^3O^4; quand, au contraire, on cherche à produire l'oxyde rouge par le grillage du sulfure, on doit prendre quelques précautions spéciales.

Le sulfure obtenu par l'action du sulfhydrate sur une dissolution de manganèse a été jeté rapidement sur un filtre et n'a pas été lavé, ou bien il a été lavé avec une dissolution de sulfhydrate; il est donc imprégné d'une proportion très-forte de sels ammoniacaux, notamment de sulfhydrate, au moment où on fait sécher le filtre. Pendant la dessiccation au contact de l'air, il se forme des composés très-divers, parmi lesquels nous citerons seulement le sesquioxyde de manganèse et le sulfate d'ammoniaque.

Le précipité desséché est déjà presque entièrement altéré, il ne contient plus que très-peu de sulfure de manganèse : on le sépare le mieux possible du filtre. Le papier est brûlé séparément (lorsqu'il s'agit d'un dosage); la matière elle-même doit être d'abord chauffée doucement, à l'abri du contact de l'air, jusqu'à l'expulsion totale des sels ammoniacaux. On ne cherche pas à volatiliser ou à décomposer le sulfate d'ammoniaque qui a déjà été produit, mais seulement à chasser le sulfhydrate, l'hyposulfite, l'azotate, le chlorhydrate d'ammoniaque; il suffit pour cela de chauffer au rouge sombre. A cette température, la plus grande partie de l'eau est expulsée, et l'hyposulfite de manganèse, dont il s'est très-probablement formé une petite quantité pendant la dessiccation, est décomposé.

La matière calcinée est ensuite placée dans une capsule et chauffée sous le moufle à une température progressivement éle-

assez facilement dans la plupart des acides étendus, et même dans plusieurs dissolutions salines, notamment dans les sels ammoniacaux.

Le sesquifluorure est beaucoup plus stable que le chlorure correspondant; il est soluble dans l'eau, et sa dissolution, soumise à une évaporation lente, donne des cristaux très-nets, d'un brun rougeâtre.

On a obtenu un perfluorure dont la composition paraît être représentée par la formule $Mn^2F\Gamma$, analogue à celle de l'acide permanganique. On le prépare en traitant par l'acide sulfurique fumant un mélange en parties égales de permanganate de potasse et de spathfluor. Le perfluorure est un gaz verdâtre, soluble dans l'eau; la dissolution, très-stable, est colorée en rouge foncé.

Phosphure; arséniure. Le manganèse ne paraît pas avoir une très-grande affinité pour le phosphore et pour l'arsenic; on ne parvient à obtenir du phosphure ou de l'arséniure qu'en faisant agir le phosphore ou l'arsenic sur le manganèse métallique. La calcination du phosphate au creuset brasqué, à la température des essais de fer, ne donne que des globules de phosphure; la plus grande partie du phosphate résiste à la réduction. L'arséniate, traité de même au creuset brasqué, est entièrement décomposé, mais le culot obtenu ne renferme que des traces d'arsenic.

Alliages. Les alliages du manganèse ont été peu étudiés; les plus importants, au point de vue industriel, sont ceux qu'il forme avec le fer; les fontes provenant du traitement des minerais de fer manganésifères contiennent une certaine proportion de manganèse: ce métal donne aux fontes des propriétés spéciales.

§ 1. — Combinaisons du manganèse avec l'oxygène.

Le manganèse forme avec l'oxygène quatre oxydes et deux acides; deux seulement des oxydes peuvent se combiner avec les acides; les sels de sesquioxyde sont très-peu stables, en sorte qu'au point de vue des analyses, le protoxyde est la véritable base formée par le manganèse. Les acides manganique et permanganique possèdent une assez grande énergie acide, mais en même temps ils perdent une partie de leur oxygène avec beau-

coup de facilité ; ils ne peuvent se combiner qu'avec les bases non suroxydables ; ils ne peuvent exister en présence des hydracides.

PROTOXYDE DE MANGANÈSE. MnO.

On obtient ordinairement le protoxyde de manganèse, dans les analyses, en réduisant par l'hydrogène, au rouge vif, un oxyde supérieur préalablement calciné ; lorsque le refroidissement s'est fait dans l'hydrogène, l'oxyde obtenu répond exactement à la formule MnO. Il est d'un vert assez foncé ; il ne s'altère pas à la température ordinaire au contact de l'air sec ou humide, mais il s'oxyde avec facilité lorsqu'on le chauffe dans une atmosphère non réductrice. Au rouge vif, il se transforme complétement en oxyde rouge, Mn^3O^4, dans un courant de vapeur d'eau aussi bien que sous le moufle.

Il se combine aisément avec les acides étendus ; traité par l'acide azotique, le protoxyde de manganèse se dissout ; la liqueur contient de l'azotate de protoxyde ou de l'azotate de sesquioxyde, suivant la température et le degré de concentration de l'acide. Avec l'eau régale chlorhydrique, la dissolution contient tout le manganèse à l'état de protoxyde, pourvu qu'on la fasse chauffer pendant quelque temps à 50 ou 60 degrés.

Le protoxyde de manganèse forme avec l'eau un hydrate blanc, gélatineux, très-altérable à l'air ; il brunit presque immédiatement en absorbant l'oxygène ; en raison de cette facile altération, il a été impossible de déterminer exactement sa composition. Lorsqu'il vient d'être précipité, et qu'il est à peine altéré, il se dissout intégralement dans l'ammoniaque et dans les sels ammoniacaux. La dissolution dans l'ammoniaque seule est très-peu stable ; au contact de l'air elle se trouble en peu de temps, et laisse déposer lentement la totalité du manganèse à l'état d'oxyde hydraté brun ; l'oxydation du protoxyde se fait donc dans la liqueur ammoniacale, à peu près de la même manière que celle du protoxyde hydraté, encore humide, exposé à l'air ; elle a lieu plus lentement, mais tout aussi complétement.

Lorsque le protoxyde se trouve dans une dissolution ammoniacale contenant beaucoup de sels ammoniacaux, la suroxydation du protoxyde au contact de l'air se fait encore avec une lenteur plus grande, mais elle est tout aussi complète. Les dissolutions

des sels doubles d'ammoniaque et de protoxyde de manganèse, qui ne contiennent pas d'ammoniaque libre, se troublent à peine au bout de plusieurs jours, et ne laissent déposer qu'une portion du manganèse à l'état d'oxyde brun [1], même après un contact prolongé avec l'air atmosphérique. La présence d'un excès d'ammoniaque paraît être une condition nécessaire, sinon de la suroxydation partielle, au moins de la suroxydation totale du protoxyde. Plusieurs sels doubles ammoniacaux sont même inaltérables à l'air, en dissolution comme en cristaux.

Le protoxyde de manganèse ne se combine pas avec les alcalis. Avec les acides, avec les dissolutions salines, il se comporte comme base très-énergique, toutes les fois qu'il est placé dans des circonstances telles, qu'il ne puisse pas se suroxyder trop rapidement : ainsi, l'hydrate encore humide attire l'acide carbonique de l'air ; ainsi encore, l'hydrate précipite les oxydes de nickel, de cobalt, de cuivre, de leurs dissolutions.

Le protoxyde de manganèse contient :

Manganèse.....	77,53
Oxygène.....	22,47
	100,00

SELS DE PROTOXYDE DE MANGANÈSE.

La plupart des sels de protoxyde de manganèse sont solubles dans l'eau ; les dissolutions étendues sont incolores ; concentrées, elles ont une légère teinte rosée ; la même coloration se présente dans quelques sels cristallisés. Le protoxyde forme avec assez de facilité des sels doubles, notamment avec l'ammoniaque ; ils sont presque tous solubles et cristallisables. Les composés salins les moins solubles sont : le *carbonate*, l'*oxalate*, le *phosphate simple*, le *phosphate double ammoniacal*, et les deux *arséniates* correspondants.

Carbonate. — Le carbonate neutre, obtenu par double décomposition, est nettement insoluble dans l'eau ; il est blanc, gélatineux ; il retient, même après des lavages prolongés, une proportion appréciable du carbonate alcalin dont on s'est servi pour la précipitation. Il est un peu soluble dans les dissolutions de car-

[1] On n'a pas déterminé la composition exacte de cet oxyde brun ; il est à présumer que le protoxyde passe à l'état de sesquioxyde hydraté.

bonates neutres de potasse et de soude, plus soluble encore dans les bicarbonates, et surtout dans le carbonate d'ammoniaque, dans presque tous les sels ammoniacaux. Il ne se sépare pas complétement de ces dissolutions par une ébullition très-prolongée.

Exposé au contact de l'air lorsqu'il est encore humide, il s'altère très-lentement et brunit comme l'hydrate; mais la suroxydation est seulement partielle.

Oxalate. — L'oxalate est blanc, un peu grenu, à peu près insoluble dans l'eau et dans l'acide oxalique très-étendu. Il se dissout avec assez de facilité dans l'acide oxalique un peu concentré ; il est aisément soluble dans les acides azotique, chlorhydrique, etc., un peu étendus, dans la plupart des sels ammoniacaux en dissolutions concentrées. Lorsqu'il a été dissous dans un acide faible, azotique ou chlorhydrique, il est précipité de nouveau quand on sature l'acide libre par l'ammoniaque; ce précipité disparaît rapidement par addition d'ammoniaque et d'un sel ammoniacal en excès suffisant. La liqueur ammoniacale, exposée au contact de l'air, laisse déposer lentement la totalité du manganèse à l'état d'oxyde brun.

Phosphates. — Le phosphate simple, obtenu en versant du phosphate de soude dans une dissolution neutre de manganèse, est hydraté ; il est insoluble dans l'eau, et se rassemble avec lenteur ; il est blanc, gélatineux, volumineux, très-difficile à laver, à peu près inaltérable à l'air à la température ordinaire. Il se dissout rapidement dans presque tous les acides minéraux et organiques.

Lorsqu'on traite par le phosphate de soude une dissolution de manganèse qui renferme des sels ammoniacaux, on obtient un précipité cristallin, un peu gélatineux, qui est du phosphate double de manganèse et d'ammoniaque, un peu soluble dans l'eau. Il est bien moins insoluble que le sel double correspondant de magnésie dans l'ammoniaque et dans les sels ammoniacaux. La dissolution ammoniacale, au contact de l'air, laisse déposer lentement la totalité du manganèse, par suite de la suroxydation du protoxyde ; le précipité est brun, gélatineux; il contient une proportion appréciable d'acide phosphorique ; on peut le considérer comme un sous-phosphate hydraté de sesquioxyde.

Le phosphate double est, comme le sel simple, soluble avec facilité dans les acides étendus.

Arséniates. — Les arséniates ont des caractères analogues; l'arséniate simple est plus gélatineux; le sel double ammoniacal se dissout plus facilement dans les sels ammoniacaux.

Caractères principaux des dissolutions. — Nous prendrons pour exemple la dissolution de protochlorure de manganèse, peu acide, et notablement étendue. Elle présente les caractères suivants lorsqu'on la traite par les réactifs employés le plus ordinairement dans les analyses.

Les alcalis fixes produisent des précipités blancs, de protoxyde hydraté, devenant presque immédiatement d'un brun très-sale par l'agitation, qui met l'hydrate en contact avec l'air.

L'hydrate altéré s'attache aux parois des vases, et ne peut plus en être détaché mécaniquement. Avant ou après son altération, l'hydrate est insoluble dans un excès d'alcali. Il se dissout avec rapidité lorsqu'on fait arriver un courant de chlore, après avoir ajouté une certaine quantité de potasse ou de soude; le protoxyde passe à l'état d'acide manganique ou d'acide permanganique, suivant les proportions respectives de chlore et d'alcali; la dissolution est colorée en vert ou en rouge.

Lorsqu'après avoir précipité l'hydrate par un alcali, on prend les plus grandes précautions pour éviter le contact de l'air, ou de l'eau contenant de l'air en dissolution, on parvient à laver le précipité, qui reste à peu près blanc. Par des décantations un peu multipliées, on lui enlève la totalité de l'alcali libre, et du sel alcalin dont il était imprégné au moment de sa formation. Si, au contraire, dans la précipitation et pendant les lavages, l'hydrate devient brun par suroxydation du protoxyde, il n'est plus possible de lui enlever la totalité de l'alcali par des lavages prolongés. Ce fait paraît démontrer que le sesquioxyde de manganèse peut former, par voie humide, avec les alcalis des combinaisons mal définies, mais résistant longtemps à l'action de l'eau.

Les carbonates neutres alcalins et les bicarbonates produisent des précipités blancs, de carbonate de manganèse, très-gélatineux, très-difficile à laver, peu altérable à l'air, un peu soluble dans les carbonates neutres, plus soluble dans les bicarbonates, encore plus soluble dans l'eau chargée d'acide carbonique. En

soumettant à une ébullition prolongée ces dissolutions, partielles ou complètes, du carbonate de manganèse dans ces divers réactifs, on arrive à précipiter la plus grande partie du manganèse; cependant, tant que le carbonate alcalin se trouve en quantité notable en présence du carbonate métallique, une partie de ce dernier reste dissoute.

Il n'est possible d'arriver à la précipitation complète du manganèse qu'en faisant agir les carbonates neutres alcalins sur une liqueur rigoureusement neutre de manganèse, et en évitant avec le plus grand soin un excès, même très-faible, des réactifs. Le précipité obtenu retient une quantité appréciable d'alcalis, même après des lavages prolongés, faits à l'eau bouillante. En raison de ces difficultés, on se sert bien rarement des carbonates alcalins dans les analyses des minéraux qui contiennent du manganèse.

L'ammoniaque, ajoutée peu à peu, donne un précipité d'un blanc sale, qui s'altère rapidement, devient brun et s'attache aux parois des fioles; il ne se produit pas lorsque la dissolution renferme assez d'acide libre pour que la totalité de manganèse puisse passer à l'état de sel double ammoniacal. Le précipité est d'ailleurs soluble dans un excès d'ammoniaque; il se dissout complétement lorsque le réactif est ajouté en excès avant que le précipité soit sensiblement altéré; il se dissout seulement en partie dans le cas contraire. Les sels ammoniacaux dissolvent également le précipité produit par l'ammoniaque, intégralement lorsqu'il est encore blanc, partiellement lorsque ce précipité a déjà bruni. La dissolution ammoniacale, exposée au contact de l'air, laisse déposer progressivement, et avec plus ou moins de rapidité, la totalité du manganèse à l'état d'oxyde brun.

Le carbonate d'ammoniaque se comporte en partie comme l'ammoniaque, en partie comme les carbonates alcalins; il produit d'abord un précipité blanc de carbonate de manganèse, entièrement, mais difficilement soluble dans un excès de réactif. La dissolution, exposée au contact de l'air, laisse déposer peu à peu de l'oxyde brun qui adhère aux parois du vase. La suroxydation du protoxyde de manganèse devient plus rapide par addition d'ammoniaque.

Le phosphate de soude ne produit aucun précipité dans la dissolution chlorhydrique de manganèse, lorsqu'elle contient de l'acide libre; dans une liqueur neutre, il donne un précipité

blanc, gélatineux, de phosphate hydraté, facilement soluble dans les acides.

Lorsqu'on fait agir le phosphate de soude sur une dissolution contenant le manganèse à l'état de sels doubles ammoniacaux, on obtient un précipité cristallin de phosphate double, se formant avec lenteur, et ne disparaissant pas dans l'ammoniaque employée en petite quantité; on parvient difficilement à le dissoudre d'une manière complète dans un grand excès d'ammoniaque et de sels ammoniacaux. La liqueur ammoniacale, exposée à l'air, se trouble en peu de temps, et laisse déposer de l'oxyde brun.

L'acide oxalique ne donne pas de précipité dans la dissolution acide; il produit un précipité blanc, grenu, dans les sels neutres de manganèse. La précipitation du métal à l'état d'oxalate est complète au bout de quelques heures, lorsqu'on n'a pas employé un trop grand excès d'acide oxalique; l'oxalate ne s'altère pas à l'air à la température ordinaire, il se laisse assez bien laver avec de l'eau pure.

L'oxalate d'ammoniaque, versé progressivement dans une dissolution neutre de manganèse, donne également un précipité blanc d'oxalate de manganèse; mais le précipité disparaît lentement à mesure que l'oxalate d'ammoniaque devient en excès. La dissolution contient alors le manganèse à l'état de sels doubles ammoniacaux; elle ne se trouble pas à l'air, même après plusieurs jours. Le précipité donné par l'oxalate d'ammoniaque se dissout plus rapidement lorsqu'on ajoute à l'oxalate de l'ammoniaque et du sel ammoniac; exposée au contact de l'air, la dissolution ammoniacale se trouble en peu de temps et laisse déposer peu à peu la totalité du manganèse à l'état d'oxyde brun.

Le carbonate de baryte naturel, réduit en poudre fine, ajouté en grand excès dans une dissolution neutre de manganèse, ne donne aucun précipité *immédiat* à froid; on peut même prolonger le contact du carbonate de baryte avec la dissolution pendant un jour ou deux sans qu'il y ait précipitation de manganèse, pourvu qu'on opère dans une fiole à peu près remplie par le liquide et bouchée hermétiquement. Au contact de l'air, le manganèse se dépose peu à peu à l'état d'oxyde brun.

L'action est analogue à celle qu'on observe dans une liqueur ammoniacale exposée au contact de l'air, seulement elle est un peu plus lente.

A la température de l'ébullition le carbonate de baryte pulvérisé précipite complétement le manganèse ; le précipité est d'un brun clair ; sa composition n'a pas encore été déterminée, il est probablement un mélange de sesquioxyde hydraté, de sesquioxyde combiné avec la baryte, et de sous-sels de protoxyde. Même à cette température, le carbonate de baryte paraît agir seulement comme une base faible, et ne déplacer le protoxyde de manganèse de ses combinaisons avec les acides qu'en raison de la très-grande affinité de ce protoxyde pour l'oxygène.

Le carbonate de baryte artificiel précipite bien plus facilement le manganèse que le carbonate naturel, et semble donner lieu à des réactions un peu différentes. On s'en rend compte aisément en réfléchissant que le carbonate artificiel est bien plus divisé, et qu'il contient une quantité appréciable de carbonate de soude. Les réactions dues au carbonate alcalin se superposent à celles qui sont dues au carbonate de baryte, et même les précèdent dans la plupart des cas.

Le carbonate de chaux se comporte tout à fait comme le carbonate de baryte.

La litharge passée au tamis de crin un peu fin n'exerce aucune action sur la dissolution chlorhydrique de manganèse, soit à froid, soit même à l'ébullition, dans des fioles ouvertes, aussi bien qu'à l'abri du contact de l'air. Il en est de même de l'oxyde de cuivre préparé par voie sèche ; au contraire, les oxydes de plomb et de cuivre préparés par voie humide, employés en excès convenable, agissent à peu près comme les carbonates de baryte et de chaux. Nous indiquerons dans le chapitre suivant de quelle manière ces diverses réactions peuvent être utilisées pour la séparation du fer et du manganèse.

L'hydrogène sulfuré est sans action sur les dissolutions de manganèse, acides ou neutres, qui contiennent des acides un peu énergiques. Il produit un précipité très-léger de sulfure de manganèse dans la dissolution neutre et très-étendue d'acétate de manganèse ; le précipité disparaît lorsque l'hydrogène sulfuré est en proportion un peu forte. La liqueur ne se trouble pas quand elle est acidulée par l'acide acétique.

Lorsqu'on fait agir l'hydrogène sulfuré sur une dissolution faiblement acide d'acétates de manganèse, de fer, de cobalt, de nickel, de zinc, etc., ces derniers métaux sont précipités à l'état

de sulfures, partiellement ou en totalité, le manganèse reste en entier dissous. Cette réaction est très-nette, à la condition expresse que l'hydrogène sulfuré soit employé en excès considérable ; dans le cas contraire, les sulfures précipités retiennent un peu de sulfure de manganèse. Il est probable, d'après cela, que la formation du sulfure de manganèse, par l'action de l'hydrogène sulfuré sur une liqueur acétique étendue et faiblement acide, est facilitée notablement par la présence des métaux qui sont précipités facilement par le réactif en présence d'un peu d'acide acétique libre. La netteté de la séparation, c'est-à-dire la non-précipitation du manganèse, résulte principalement de la solubilité de son sulfure dans une liqueur très-chargée d'hydrogène sulfuré. Le manganèse est pour ainsi dire à la limite des métaux qui ne sont pas précipitables par l'hydrogène sulfuré dans une liqueur acétique, contenant seulement une proportion très-faible de cet acide libre.

Le sulfhydrate d'ammoniaque précipite complétement le manganèse à l'état de sulfure ; la couleur du précipité est caractéristique ; il suffit d'une trace de fer, de nickel, etc., dans la liqueur, pour que le sulfure précipité soit teinté en gris plus ou moins vedâtre. Le sulfure de manganèse se rassemble avec lenteur, surtout lorsqu'il se forme dans des dissolutions très-étendues ; ainsi que nous l'avons déjà dit, il passe aisément à travers les pores du papier ; il s'altère à l'air avec la plus grande rapidité ; il se dissout dans les acides les plus faibles ; il est tout à fait insoluble dans le sulfhydrate. La précipitation du manganèse par ce réactif est donc parfaitement nette, mais en même temps l'application de cette réaction dans les analyses est une des opérations les plus délicates qu'on puisse avoir à effectuer. Pour laver convenablement le sulfure, pour le recueillir intégralement sur un filtre, il faut une attention de tous les instants.

Le prussiate jaune produit des précipités blancs dans les dissolutions de manganèse à peu près neutres : ils se dissolvent assez facilement dans l'acide chlorhydrique ; lorsque l'acide est un peu concentré, la dissolution se colore en bleu, par suite de la décomposition partielle du réactif. Le prussiate rouge donne des précipités bruns, également solubles dans un excès d'acide chlorhydrique.

La présence des matières organiques enlève beaucoup de netteté aux réactions que nous venons d'indiquer ; la précipitation

du manganèse à l'état de sulfure par le sulfhydrate d'ammoniaque est elle-même rendue plus lente, mais elle peut encore être obtenue bien complète.

OXYDE ROUGE DE MANGANÈSE. Mn^3O^4.

L'oxyde rouge de manganèse est souvent préparé dans les opérations analytiques, et toujours par la calcination au rouge très-vif, et dans une atmosphère oxydante, d'un oxyde supérieur, ou bien du sulfure de manganèse, plus rarement par la calcination du protoxyde.

Lorsqu'on opère sur le protoxyde ou sur un oxyde supérieur, on arrive avec la plus grande facilité à obtenir un oxyde qui réponde exactement à la formule Mn^3O^4; quand, au contraire, on cherche à produire l'oxyde rouge par le grillage du sulfure, on doit prendre quelques précautions spéciales.

Le sulfure obtenu par l'action du sulfhydrate sur une dissolution de manganèse a été jeté rapidement sur un filtre et n'a pas été lavé, ou bien il a été lavé avec une dissolution de sulfhydrate; il est donc imprégné d'une proportion très-forte de sels ammoniacaux, notamment de sulfhydrate, au moment où on fait sécher le filtre. Pendant la dessiccation au contact de l'air, il se forme des composés très-divers, parmi lesquels nous citerons seulement le sesquioxyde de manganèse et le sulfate d'ammoniaque.

Le précipité desséché est déjà presque entièrement altéré, il ne contient plus que très-peu de sulfure de manganèse : on le sépare le mieux possible du filtre. Le papier est brûlé séparément (lorsqu'il s'agit d'un dosage); la matière elle-même doit être d'abord chauffée doucement, à l'abri du contact de l'air, jusqu'à l'expulsion totale des sels ammoniacaux. On ne cherche pas à volatiliser ou à décomposer le sulfate d'ammoniaque qui a déjà été produit, mais seulement à chasser le sulfhydrate, l'hyposulfite, l'azotate, le chlorhydrate d'ammoniaque; il suffit pour cela de chauffer au rouge sombre. A cette température, la plus grande partie de l'eau est expulsée, et l'hyposulfite de manganèse, dont il s'est très-probablement formé une petite quantité pendant la dessiccation, est décomposé.

La matière calcinée est ensuite placée dans une capsule et chauffée sous le moufle à une température progressivement éle-

vée jusqu'au rouge très-vif. Pendant ce grillage dans une atmosphère très-oxydante le manganèse passe rapidement à l'état d'oxyde rouge, le soufre se volatilise à l'état d'acide sulfureux ; il ne se forme pas ou il ne se produit que très-peu de sulfate de protoxyde, en raison de la grande affinité du manganèse pour l'oxygène ; il ne se forme qu'une proportion très-faible de sulfate de sesquioxyde, ce dernier étant une base trop faible pour retenir longtemps l'acide sulfurique au rouge vif. On n'éprouve de difficultés que pour décomposer peu à peu le sulfate d'ammoniaque, car ce sel résiste au rouge et se décompose avec projections lorsqu'on pousse trop rapidement au rouge vif. La transformation du sulfure en oxyde rouge, sans perte de matière, est cependant beaucoup moins difficile que celle du sulfure de zinc en oxyde de zinc (voir IVe vol., chap. XIV).

L'oxyde rouge de manganèse est d'un brun rougeâtre, d'une teinte un peu différente de celle du peroxyde de fer calciné. Il est à peu près inattaquable par les acides étendus, à la température ordinaire : traité par l'acide chlorhydrique concentré, il se dissout lentement, avec dégagement de chlore ou d'oxygène, suivant qu'on opère à une douce chaleur ou à une température voisine de 100 degrés. L'acide sulfurique le dissout également, à l'aide de la chaleur, avec dégagement d'oxygène. L'acide azotique agit sur lui comme oxydant, mais on n'arrive que difficilement à transformer la totalité de l'oxyde rouge en sesquioxyde par l'action de l'acide azotique : pour obtenir ce résultat il faut porphyriser l'oxyde rouge, le laisser longtemps en contact avec l'acide azotique concentré, évaporer à sec, et chauffer le résidu jusqu'à cessation des vapeurs rutilantes.

Les dissolutions alcalines étendues ne paraissent exercer aucune action sur l'oxyde rouge, même à l'ébullition : sur cet oxyde, comme sur les oxydes supérieurs, les alcalis agissent avec facilité seulement par voie sèche ; l'oxyde est alors transformé en acide manganique. Par voie humide, et en présence des liqueurs alcalines concentrées, le chlore transforme rapidement l'oxyde en acide permanganique.

L'oxyde rouge ne forme pas de sels particuliers : lorsqu'on le dissout dans l'acide chlorhydrique ou dans l'acide sulfurique, la dissolution renferme un sel de protoxyde.

L'oxyde rouge de manganèse contient :

Manganèse.....	72.13
Oxygène.....	27,87
	100,00

SESQUIOXYDE DE MANGANÈSE. Mn^2O^3.

Le sesquioxyde de manganèse est connu sous deux états, anhydre et hydraté.

L'oxyde anhydre est presque noir, insoluble dans l'eau, partiellement décomposable par la chaleur : au rouge vif il se transforme en oxyde rouge, en perdant 3,39 pour 100 d'oxygène. Il se peroxyde avec la plus grande difficulté, et toujours incomplétement, par grillage au rouge sombre sous le moufle. Il se comporte avec les acides comme l'oxyde rouge ; cependant il est attaqué plus facilement par l'acide chlorhydrique un peu concentré ; il se dissout lentement à froid dans cet acide, en donnant une liqueur brune qui se décolore peu à peu sous l'influence d'une douce chaleur, en dégageant du chlore.

En présence des dissolutions alcalines le chlore le fait passer rapidement d'abord à l'état d'acide manganique et ensuite à l'état d'acide permanganique. Chauffé jusqu'au rouge avec les alcalis, avec les carbonates alcalins, et surtout avec ces réactifs mélangés d'azotates alcalins, il se transforme rapidement en acide manganique. Du reste, l'oxyde rouge, le sesquioxyde, et le peroxyde de manganèse, imprégnés d'une dissolution alcaline concentrée, ou bien mélangés intimement avec un protoxyde, base énergique, par exemple avec la chaux, la strontiane, la baryte, etc., chauffés au rouge dans une atmosphère oxydante, produisent toujours des manganates. L'acidification de l'oxyde de manganèse est partielle ou totale, suivant la proportion de la base dont la présence détermine la formation de l'acide manganique.

Le sesquioxyde forme avec l'eau un hydrate d'un brun très-foncé, dont la composition paraît se rapporter à la formule Mn^2O^3+HO. Cet hydrate existe dans la nature : on ne le prépare que très-rarement dans les laboratoires. On peut l'obtenir par l'action du chlore sur le carbonate de manganèse mis en suspension dans l'eau : il se forme du protochlorure de manganèse et du sesquioxyde hydraté, sur lequel le chlore agirait aussi, si on

n'avait pas l'attention d'arrêter le courant de chlore avant la décomposition complète du carbonate. On obtient ainsi un mélange de sesquioxyde hydraté et de carbonate non décomposé; on enlève le carbonate en traitant ce mélange par l'acide acétique étendu et froid.

Le sesquioxyde hydraté est attaqué par les acides beaucoup plus facilement que l'oxyde anhydre : il se dissout dans l'acide azotique ; la dissolution brune est assez stable ; l'azotate de sesquioxyde est décomposé seulement par l'évaporation à siccité, et par la calcination modérée du résidu : il se produit alors du peroxyde de manganèse.

L'acide chlorhydrique, étendu ou concentré, dissout d'abord le sesquioxyde ; la liqueur brune se décolore, en laissant dégager du chlore, soit lorsqu'on la chauffe doucement, soit à la température ordinaire, lorsqu'on la met en contact avec des corps poreux, notamment avec des oxydes de manganèse.

L'acide sulfurique un peu concentré dissout le sesquioxyde hydraté, avec dégagement d'oxygène, en formant du sulfate de protoxyde. Plusieurs acides organiques dissolvent le sesquioxyde hydraté, mais les dissolutions sont peu stables ; lorsqu'on les fait chauffer à l'ébullition, l'oxyde est ramené au minimum d'oxydation et l'acide organique est partiellement oxydé. En présence de l'acide sulfurique un peu concentré, tous les oxydes de manganèse, supérieurs au protoxyde, agissent comme oxydants sur la plupart des substances organiques, très-lentement à la température ordinaire, assez rapidement à l'ébullition.

Le sesquioxyde de manganèse hydraté ne se comporte pas nettement comme acide avec les alcalis et avec les protoxydes qui possèdent une certaine énergie comme bases : il peut cependant former avec ces oxydes des combinaisons assez mal déterminées ; elles paraissent avoir beaucoup d'analogie avec celles que produit le peroxyde de fer ; elles ont été moins fréquemment observées, et bien moins étudiées.

Le sesquioxyde de manganèse contient :

Manganèse	69,70
Oxygène	30,30
	100,00

L'hydrate Mn^2O^3+HO renferme :

Sesquioxyde.....	89,79
Eau.....	10,21
	100,00

SELS DE SESQUIOXYDE DE MANGANÈSE.

Les sels de sesquioxyde sont en général peu stables : les dissolutions sont brunes et se décolorent assez rapidement, soit par la chaleur, soit par le contact des corps poreux, soit par l'action des matières organiques. L'azotate seul fait exception, sa dissolution peut être chauffée à l'ébullition, même en présence des matières organiques, sans que le sesquioxyde soit ramené à l'état de protoxyde. Lorsqu'il y a décomposition de l'azotate, elle est produite par la séparation de l'acide, que le sesquioxyde, base très-faible, ne retient qu'avec une faible énergie, ou bien par l'action oxydante que l'acide azotique exerce sur les corps mis en présence, ou sur le sesquioxyde lui-même.

Les dissolutions brunes sont précipitées par l'ammoniaque, par les alcalis caustiques, par les carbonates alcalins; les précipités produits par ces divers réactifs sont d'un brun plus ou moins foncé ; ils sont tous principalement composés de sesquioxyde hydraté ; mais ceux qu'on obtient avec les alcalis et avec leurs carbonates retiennent une certaine proportion d'alcalis, qu'on n'enlève pas entièrement par des lavages longtemps prolongés.

L'acide oxalique et l'oxalate d'ammoniaque ne donnent pas de précipités immédiats : ces deux réactifs agissent à la longue comme réductifs sur le sesquioxyde, et le ramènent à l'état de protoxyde, pourvu, bien entendu, que les liqueurs ne contiennent pas d'acide azotique. Il se produit alors de l'oxalate de protoxyde de manganèse, qui se précipite partiellement ou en totalité, suivant le degré d'acidité des liqueurs.

L'hydrogène sulfuré, l'acide sulfureux, et tous les corps qui possèdent une certaine affinité pour l'oxygène, ramènent presque immédiatement le sesquioxyde à l'état de protoxyde.

BIOXYDE DE MANGANÈSE. MnO^2.

Le peroxyde de manganèse se trouve dans la nature, anhydre et hydraté ; on l'obtient artificiellement sous ces deux états ; mais la préparation est rarement utile.

On produit l'oxyde anhydre en évaporant à sec une dissolution d'azotate, et chauffant peu à peu le résidu au degré de chaleur strictement nécessaire pour l'expulsion de l'acide azotique.

On obtient l'hydrate en faisant passer du chlore en excès sur du carbonate de manganèse tenu en suspension dans l'eau; le chlore agit d'abord sur le protoxyde, en dissout une partie en transformant l'autre partie en sesquioxyde hydraté; l'action du gaz se porte ensuite sur le sesquioxyde, et le fait passer partiellement à l'état de peroxyde, avec dissolution d'une certaine proportion de manganèse. Il est difficile de distinguer à quel moment l'oxyde insoluble ne contient plus de sesquioxyde; on est toujours exposé à obtenir un mélange des deux hydrates de sesquioxyde et de peroxyde, à moins de faire passer le chlore en excès très-notable.

L'oxyde anhydre est noir; chauffé au rouge sombre, il perd déjà de l'oxygène; il faut élever la chaleur jusqu'au rouge vif pour amener la totalité du peroxyde à l'état d'oxyde rouge Mn^3O^4. Dans cette transformation complète, le peroxyde abandonne 12,23 pour 100 d'oxygène.

Le peroxyde n'est pas attaqué par l'acide acétique concentré.

L'acide azotique n'exerce lui-même qu'une action extrêmement faible; cet acide dissout un peu de manganèse lorsqu'on le fait agir pendant longtemps à une température voisine de 100 degrés.

L'acide chlorhydrique, au contraire, attaque très-rapidement le peroxyde, alors même qu'il n'est pas complétement pulvérisé; il se dégage un peu de chlore, et une partie de l'oxyde se dissout dans l'acide, en produisant une liqueur d'un brun verdâtre très-foncé. On facilite la dissolution dans l'acide chlorhydrique en chauffant très-doucement, à 25 ou 30 degrés; il se dégage alors beaucoup de chlore, et la liqueur acide se décolore avec une grande lenteur. A la température de 50 ou 60 degrés, et à des températures plus élevées, le peroxyde se dissout lentement dans l'acide chlorhydrique, avec dégagement d'oxygène.

L'acide sulfurique un peu étendu exerce une action très-faible sur le peroxyde; il se forme peu à peu du sulfate de protoxyde de manganèse, l'oxygène correspondant du peroxyde est mis en liberté; il faut employer l'acide concentré et chauffer au-dessus de 100 degrés pour obtenir un dégagement un peu rapide d'oxygène.

L'acide sulfureux attaque lentement le bioxyde en présence de l'eau, en produisant du sulfate et de l'hyposulfate de protoxyde ; la proportion de l'un ou de l'autre sel est dominante suivant l'excès d'acide sulfureux employé, suivant le degré de finesse du peroxyde de manganèse, et enfin suivant la température.

Le peroxyde de manganèse est à peu près sans action sur la plupart des matières organiques à la température ordinaire ; il se comporte, au contraire, comme oxydant assez énergique, soit à l'aide de la chaleur seule, soit sous l'influence de l'acide sulfurique et de la chaleur.

Il ne se combine pas avec les alcalis par voie humide; lorsqu'on le chauffe, même bien au-dessous du rouge, en présence des alcalis et des carbonates alcalins, il passe en partie à l'état d'acide manganique ; la transformation est complète lorsqu'on opère dans une atmosphère oxydante ou lorsqu'on ajoute un réactif oxydant aux alcalis. Par voie humide, dans les dissolutions alcalines concentrées, il se transforme en acide manganique ou en acide permanganique par l'action du chlore.

Le peroxyde, naturel ou artificiel, est très-poreux et donne lieu, par suite de sa porosité seule, à un assez grand nombre d'actions chimiques, dans lesquelles il n'est lui-même ni décomposé ni transformé. Ainsi, dans la préparation du chlore, la présence d'un excès de bioxyde relativement à l'acide chlorhydrique facilite beaucoup le dégagement du gaz, c'est-à-dire la décomposition du perchlorure que produit d'abord l'acide. Ainsi, encore, lorsqu'on évapore à sec une dissolution contenant des azotates divers, de manganèse, de chaux, de baryte, etc., lorsqu'on chauffe ensuite le résidu à une température inférieure à 200 degrés, le bioxyde de manganèse qui se produit détermine, par sa seule présence, la décomposition partielle des azotates alcalins terreux, qui, s'ils étaient seuls, résisteraient à une température plus élevée.

L'hydrate de peroxyde paraît contenir 1 équivalent d'eau pour 1 équivalent de peroxyde ; sa composition ne peut pas être déterminée avec certitude. En effet, l'hydrate est encore plus poreux que l'oxyde anhydre, il retient un peu d'eau hygrométrique à la température de 100 degrés ; il en absorbe une proportion appréciable pendant le refroidissement; d'un autre côté, il est difficile de lui enlever l'eau combinée, en le chauffant au rouge

sombre, sans faire perdre en même temps à l'oxyde lui-même un peu de son oxygène. On admet pour cet hydrate la formule MnO^2+HO.

L'hydrate se comporte avec les acides à peu près comme l'oxyde anhydre, mais il est attaqué avec une facilité plus grande. Il a pour les alcalis, et généralement pour tous les protoxydes, qui sont des bases fortes, une affinité plus grande encore que celle du sesquioxyde. L'hydrate non desséché, mis en présence d'une dissolution alcaline ou bien d'une liqueur ammoniacale contenant de la chaux, de la baryte, etc., se combine avec une proportion très-notable de ces bases. Ces composés ne paraissent pas être bien définis, et cela tient peut-être à ce qu'ils n'ont pas été étudiés avec les soins convenables. Ils sont assez stables et résistent à l'action de l'eau et même à celle de l'acide acétique très-étendu. On trouve dans la nature l'un de ces composés, le *manganèse barytique;* on n'enlève qu'une partie de la baryte au bioxyde de manganèse en traitant le minéral par l'acide acétique, par l'acide chlorhydique très-étendu; les acides capables de dissoudre la totalité de la baryte dissolvent en même temps une proportion appréciable du manganèse.

Le bioxyde de manganèse contient :

Manganèse	63,30
Eau	36,70
	100,00

L'hydrate MnO^2+HO renferme :

Bioxyde de manganèse	82,89
Eau	17,11
	100,00

Chalumeau. — Les oxydes de manganèse présentent au chalumeau des caractères assez tranchés, et leur présence dans les minéraux peut être reconnue avec certitude, alors même que ces minéraux n'en contiennent que des quantités très-faibles.

Avec le borax et avec le sel de phosphore les oxydes de manganèse fondent avec la plus grande facilité, à la flamme intérieure et à la flamme extérieure. Au feu de réduction on obtient des verres à peine colorés; au feu d'oxydation, les verres prennent une

couleur améthyste plus ou moins tranchée ; la couleur est plus belle avec le borax qu'avec le sel de phosphore.

Avec la soude et avec la potasse, à la flamme oxydante, on obtient des perles d'un vert très-intense, alors même qu'on opère sur des minéraux qui contiennent à peine 1 millième d'oxyde de manganèse ; la couleur verte ne se produit pas quand on chauffe à la flamme intérieure et sur le charbon.

On peut toujours constater la présence du manganèse dans une substance minérale, qui en renferme des traces, en appliquant la même réaction à une quantité de matière beaucoup plus grande. On mélange intimement la matière avec 2 parties de carbonate de soude et avec 1 partie d'azotate de potasse ; on chauffe jusqu'à fusion dans un creuset de porcelaine, dans lequel on a fait fondre préalablement 2 parties de potasse. La présence du manganèse est déjà indiquée par la coloration verte que prend la masse fondue ; mais cette coloration peut être produite par d'autres oxydes métalliques, et ne doit pas être toujours considérée comme une preuve certaine de la présence du manganèse.

On lève toute incertitude en traitant la matière fondue (après refroidissement) par une dissolution de potasse. Si la substance minérale mise en expérience contient du manganèse, la masse fondue au creuset de porcelaine doit sa couleur verte aux manganates alcalins ; ces composés se dissolvent sans altération dans la dissolution alcaline et la colorent en vert ; la coloration verte devient rouge par addition d'eau ou par saturation de l'alcali par un acide. Ces divers caractères n'appartiennent qu'au manganèse, et sont d'une grande sensibilité.

ACIDE MANGANIQUE. MnO^3.

L'acide manganique est connu seulement en combinaison avec les bases ; il se décompose lorsqu'on cherche à l'isoler ; les dissolutions des manganates alcalins n'ont même de la stabilité qu'en présence d'un assez grand excès d'alcalis. L'acide doit contenir :

Manganèse.....	53,49
Oxygène.....	46,51
	100,00

MANGANATES.

Les manganates, dans les opérations analytiques, sont presque toujours produits par voie sèche; les plus importants sont ceux qui sont formés par les alcalis; les dissolutions des manganates alcalins sont colorées en vert très-foncé; elles sont stables lorsqu'elles contiennent un assez grand excès d'alcalis libres, et qu'elles sont conservées dans des vases bien fermés.

Par évaporation lente sous la cloche de la machine pneumatique, la dissolution de manganate de potasse donne des cristaux verts dont la composition est assez rapprochée de celle que représente la formule MnO^3+KO. Comme ces cristaux sont formés dans une liqueur alcaline, et qu'il est impossible de les débarrasser, par lavage ou par une nouvelle cristallisation, du liquide alcalin interposé entre les lamelles, on ne doit pas s'étonner de trouver par l'analyse des nombres un peu différents de ceux que donnerait la formule précédente.

On n'a pas réussi jusqu'à présent à faire cristalliser le manganate de soude.

Les dissolutions des manganates alcalins perdent leur couleur verte dans un grand nombre de circonstances.

Lorsqu'on les étend d'eau ou bien lorsqu'on sature la plus grande partie de l'alcali libre par un acide, les manganates sont décomposés en bioxyde de manganèse et en permanganates; ces derniers restent dissous et donnent aux liqueurs une couleur d'un rouge relativement peu intense; le pouvoir colorant des manganates est beaucoup plus grand que celui des permanganates.

Par exposition prolongée au contact de l'air, la couleur verte des dissolutions de manganate disparaît peu à peu, et le manganèse est, au bout d'un temps plus ou moins long, à peu près entièrement précipité à l'état de bioxyde. Quelquefois cependant la couleur verte est remplacée d'abord par une coloration rouge, qui démontre la transformation partielle des manganates en permanganates; la couleur rouge disparaît ensuite très-lentement.

Ces faits s'expliquent aisément : le contact de l'air met en présence des alcalis libres et des manganates en dissolution, l'acide carbonique et les poussières organiques; l'acide carbonique agit seulement en saturant peu à peu l'alcali libre, ce qui pro-

duit la transformation des manganates en permanganates et en bioxyde ; les poussières organiques enlèvent l'oxygène à l'acide manganique et le ramènent directement à l'état de bioxyde. Ces deux actions sont plus ou moins rapides, l'une ou l'autre est dominante, suivant l'excès d'alcali libre, suivant l'état de l'air.

Tous les corps avides d'oxygène, l'acide sulfureux, l'acide phosphoreux, les sels de protoxyde de fer, etc., la plupart des matières organiques, décomposent presque immédiatement l'acide manganique des manganates. En général, il est impossible de filtrer les dissolutions vertes, le contact du papier suffit presque toujours pour ramener l'acide manganique à l'état de bioxyde ; cependant, lorsque ces dissolutions renferment un très-grand excès d'alcali libre, elles conservent leur couleur verte après avoir passé à travers le filtre ; mais le papier est complétement altéré par l'alcali ; il se déchire sous le poids de la liqueur ; de plus, il agit toujours sur l'acide manganique, mais la décomposition est partielle, il ne se dépose qu'une petite quantité d'oxyde.

Les manganates alcalins, en dissolutions fortement alcalines, se décomposent assez rapidement au contact d'un grand nombre de corps poreux, lesquels cependant ne peuvent avoir aucune action chimique sur l'acide manganique, par exemple au contact du peroxyde de fer. Cette décomposition empêche d'employer, pour l'évaluation du manganèse contenu dans les minerais de fer, dans les fontes, etc., la comparaison de la couleur verte donnée par les manganates à des liqueurs alcalines d'un volume déterminé. Ainsi, en fondant au creuset de porcelaine un minerai de fer manganifère avec les réactifs alcalins : potasse, carbonate et azotate de potasse, en reprenant par l'eau, ou même par une dissolution de potasse, on ne dissout qu'une partie du manganèse à l'état de manganate alcalin. La fraction qui est dissoute n'est pas proportionnelle à la quantité de manganèse que contient le minerai.

ACIDE PERMANGANIQUE. Mn^2O^7.

L'acide permanganique est beaucoup plus stable que l'acide manganique ; on l'a obtenu isolé en traitant le permanganate de potasse par l'acide sulfurique anhydre. Il est gazeux à la température ordinaire, et d'un très-beau rouge ; il est soluble dans

l'eau ; sa dissolution est fortement colorée en rouge ; elle s'altère lentement à froid, rapidement à 40 ou 50 degrés ; l'acide est décomposé en oxygène et en peroxyde hydraté. Tous les réactifs un peu avides d'oxygène, et presque toutes les matières organiques, produisent très-rapidement la décomposition de l'acide et la précipitation du peroxyde hydraté. Il se combine avec les alcalis et avec tous les oxydes qui n'ont pas d'affinité pour l'oxygène ; il se comporte comme acide assez énergique.

L'acide permanganique contient :

Manganèse.....	49,64
Oxygène.....	50,36
	100,00

PERMANGANATES.

On a préparé un assez grand nombre de permanganates ; tous sont solubles dans l'eau ; le sel d'argent est celui qui exige la plus grande quantité d'eau pour se dissoudre.

On ne produit ordinairement dans les opérations analytiques que les permanganates de potasse et de soude ; on les obtient soit en décomposant par l'eau ou par un acide faible les dissolutions vertes de manganate, soit, dans les actions oxydantes que le chlore exerce en présence des alcalis, en faisant arriver un courant de chlore dans une dissolution de potasse ou de soude, dans laquelle est en suspension une matière minérale contenant du manganèse. Les permanganates alcalins se forment également dans ces opérations lorsque les liqueurs alcalines ne contiennent, en dissolution ou en suspension, aucune matière tenant du manganèse ; il suffit que le courant de chlore soit un peu rapide et qu'on ait négligé d'adapter un flacon laveur à l'appareil. Le chlorure de manganèse, entraîné par le gaz, donne naissance à du permanganate alcalin, qui colore les liqueurs en rouge plus ou moins foncé.

Les dissolutions rouges de permanganate deviennent vertes lorsqu'on leur ajoute un excès suffisant d'alcali ; l'acide permanganique est alors ramené complétement et presque immédiatement à l'état d'acide manganique, avec dégagement d'oxygène ; les bulles de gaz sont visibles seulement quand on opère sur des dissolutions concentrées ; dans les liqueurs étendues, l'oxygène dégagé reste dissous.

La même décoloration a lieu par le contact de quelques matières organiques, par exemple, du papier ; mais la réduction de l'acide permanganique est presque toujours plus complète ; le contact un peu prolongé de la plupart des substances organiques détermine la précipitation totale du manganèse à l'état de bioxyde.

L'acide azotique, l'acide sulfurique étendu, décomposent très-probablement les permanganates, mais les liqueurs restent colorées en rouge par l'acide permanganique, qui est mis en liberté, mais qui n'est pas décomposé. L'acide chlorhydrique décompose rapidement les permanganates, avec dégagement de chlore et formation de protochlorure de manganèse.

L'acide sulfureux, les acides phosphoreux, hypophosphoreux, etc., les sels de protoxyde de fer, etc., décolorent immédiatement les permanganates. Lorsque les liqueurs sont suffisamment acides, le manganèse passe entièrement à l'état de sels de protoxyde. Ces réactions sont quelquefois utilisées pour l'évaluation des quantités de protoxyde et de peroxyde de fer que renferment certaines dissolutions. Nous en citerons une application dans le chapitre suivant.

§ 2. — Dosage du manganèse.

Les procédés de séparations et de dosage du manganèse sont en général d'une application très-délicate, et ne permettent pas de déterminer le métal avec une grande exactitude. Quelquefois même, par exemple dans l'examen des fontes et des minerais de fer, on peut seulement constater la présence du manganèse ou l'évaluer avec une approximation douteuse. Nous insisterons un peu longuement sur les difficultés que présentent le dosage et les séparations.

Acide chlorhydrique et manganèse. — Considérons d'abord le cas le plus simple, une liqueur chlorhydrique ne renfermant pas d'autre base que le protoxyde de manganèse.

On précipite le manganèse à l'état de sulfure par l'ammoniaque et par le sulfhydrate d'ammoniaque ; ce dernier réactif doit être en excès assez grand pour colorer fortement en jaune la liqueur qui surmonte le précipité. On bouche la fiole, et on attend que le sul-

fure de manganèse soit parfaitement rassemblé ; on décante alors la majeure partie de la liqueur, on la remplace par de l'eau à laquelle on ajoute un peu de sulfhydrate ; on agite vivement ; puis on bouche de nouveau la fiole, et on attend que le précipité soit bien rassemblé. On décante alors le plus possible du liquide clair, et on fait passer rapidement le précipité sur un filtre un peu grand ; on sèche, et on transforme en oxyde rouge par calcination et par grillage sous le moufle.

Nous avons indiqué dans le commencement du chapitre (p. 245) les précautions qu'il faut prendre pour ne perdre aucune partie du sulfure dans la filtration, et pour réussir la transformation en oxyde rouge. Ces opérations sont tellement délicates, que le poids de l'oxyde rouge donne presque toujours seulement une approximation pour le manganèse.

On peut essayer de doser le manganèse à l'état de sulfure ; mais les difficultés sont tout aussi grandes, et les opérations notablement plus longues.

Après avoir reçu le sulfure de manganèse sur un filtre, après l'avoir desséché à 100 degrés, on sépare le papier et on le brûle dans une capsule de porcelaine. On réunit les cendres au sulfure de manganèse, en grande partie altéré pendant la dessiccation ; on pulvérise dans un mortier d'agate, et on chauffe peu à peu jusqu'au rouge dans un courant d'hydrogène sulfuré pur et sec. L'appareil est un peu compliqué, car il faut faire passer un courant d'hydrogène sec, en même temps que l'hydrogène sulfuré, à travers le tube de porcelaine qui contient la matière. Le courant d'hydrogène peut être obtenu très-aisément d'une vitesse presque constante ; il sert de régulateur à l'hydrogène sulfuré, dont le dégagement est plus difficile à conduire.

L'opération est faite à peu près comme les réductions des oxydes métalliques par l'hydrogène. On commence par expulser en totalité l'air de l'appareil, on chauffe ensuite le tube très-lentement au rouge, et on le maintient à cette température pendant au moins une heure ; on laisse refroidir en continuant seulement le courant d'hydrogène ; on pèse ensuite la matière soit dans la nacelle, soit après l'en avoir séparée. Cette matière est le sulfure MnS, qui contient 63,18 pour 100 de manganèse.

La sulfuration du manganèse par voie sèche expose à des erreurs tout aussi grandes que celles dont on ne peut se garder

complétement dans la transformation en oxyde rouge ; la seconde méthode de dosage ne présente donc en réalité aucun avantage sur la première ; elle a l'inconvénient d'exiger des opérations plus longues, et d'obliger à monter un appareil complexe. On pèse presque toujours le manganèse à l'état d'oxyde rouge.

Quelques chimistes pensent qu'il est très-difficile d'obtenir, par grillage du sulfure sous le moufle, un oxyde dont la composition réponde rigoureusement à la formule Mn^3O^4 ; ils conseillent de peser le manganèse à l'état de protoxyde, en réduisant l'oxyde, grillé sous le moufle, par l'hydrogène sec et pur. Cette opération ne nous paraît pas très-utile, attendu qu'on arrive par le grillage à un oxyde qui diffère en réalité très-peu de celui que représente la formule Mn^3O^4. La différence est toujours extrêmement faible ; elle est négligeable quand on la compare aux erreurs auxquelles on est exposé dans la précipitation, et dans la filtration du sulfure.

Observation. — Nous avons insisté à plusieurs reprises sur la difficulté qu'on éprouve à recueillir entièrement sur un filtre le sulfure de manganèse précipité par le sulfhydrate, et à transformer ce sulfure en oxyde rouge ; nous ne pouvons cependant indiquer d'autre mode de précipitation.

En se servant des carbonates alcalins, on ne réussit presque jamais à précipiter la totalité du manganèse ; il reste toujours une trace, et souvent une quantité appréciable du métal dans la liqueur alcaline ; de plus, le carbonate de manganèse, rendu insoluble, retient une proportion très-appréciable d'alcali, même après des lavages très-prolongés.

On doit souvent calculer, d'après le poids du protoxyde ou de l'oxyde rouge, les proportions du manganèse métallique, ou celles des divers oxydes que contiennent les matières soumises à l'analyse ; nous donnons ces proportions dans le tableau suivant :

	100 de protoxyde répondent à :	100 d'oxyde rouge répondent à :
Manganèse	77,53	72,13
Protoxyde	100,00	93,04
Oxyde rouge	107,26	100,00
Sesquioxyde	111,24	103,50
Bioxyde	122,48	113,95
Acide manganique	144,94	134,86
Acide permanganique	156,18	145,30

MANGANÈSE.—ACIDES SULFURIQUE,— PHOSPHORIQUE, — ARSÉNIQUE. — Considérons maintenant une dissolution chlorhydrique contenant, avec le protoxyde de manganèse, l'un des trois acides sulfurique, phosphorique, arsénique. Le sulfate d'ammoniaque n'étant décomposable qu'à une température très-élevée, la présence de l'acide sulfurique oblige à prendre à peu près les mêmes précautions que dans le cas où il s'agit de séparer le manganèse des acides du phosphore et de l'arsenic.

On fait arriver dans la liqueur acide un courant très-rapide d'hydrogène sulfuré, on sature peu à peu par l'ammoniaque l'acide chlorhydrique et l'hydrogène sulfuré; on cesse de faire arriver le gaz et d'ajouter de l'ammoniaque lorsque la précipitation du manganèse à l'état de sulfure paraît être complète. On verse alors du sulfhydrate en quantité suffisante pour colorer fortement la liqueur en jaune; on bouche la fiole, et on attend que le sulfure soit bien rassemblé. On lave le sulfure par décantations, en employant du sulfhydrate d'ammoniaque étendu d'eau.

Le sulfure de manganèse, étant très-gélatineux, retient fortement, par simple adhérence, une proportion très-appréciable de tous les sels que renferme la liqueur dans laquelle il a été précipité: on ne peut pas, en général, arriver, par des décantations répétées, à enlever complétement au sulfure les sels ammoniacaux formés par les acides sulfurique et phosphorique et par le sulfure d'arsenic. Dans deux cas, cependant, il est permis de négliger la faible quantité de ces sels ammoniacaux que retient le précipité après trois ou quatre décantations :

1° Lorsque la liqueur acide proposée renferme très-peu de manganèse ;

2° Lorsque cette liqueur contient une proportion très-faible des acides qu'il s'agit de séparer du manganèse.

Toutes les fois que le métal et les acides sont en quantité un peu forte, il faut redissoudre dans l'acide chlorhydrique le sulfure lavé à trois reprises par décantation, et recommencer la précipitation et les lavages. La séparation étant ainsi rendue à très-peu près nette, on reçoit le sulfure de manganèse sur un filtre, et on le transforme en oxyde rouge avec les précautions indiquées précédemment.

Pour la détermination des acides il faut établir une distinction entre l'acide sulfurique et les acides phosphorique et arsénique :

il est impossible de doser l'acide sulfurique dans les liqueurs ammoniacales, il faut consacrer à son dosage une nouvelle quantité de la liqueur acide proposée ; il est au contraire très-possible de déterminer l'acide phosphorique et l'arsenic après la séparation du sulfure de manganèse.

On décompose le sulfhydrate par l'acide chlorhydrique ; on cherche l'arsenic dans le précipité, mélange de sulfure d'arsenic et de soufre. L'acide phosphorique se trouve alors seul, avec des sels ammoniacaux en énorme proportion, dans la liqueur chlorhydrique, dont le volume est considérable. On le précipite par l'ammoniaque et par le sulfate de magnésie ammoniacal, on le pèse à l'état de phosphate de magnésie. Son dosage est peu exact, en raison du volume des liqueurs, en raison surtout de l'énorme proportion des sels ammoniacaux en présence. Cette inexactitude est inévitable : on ne peut doser l'acide phosphorique qu'après avoir séparé le manganèse ; il est impossible de concentrer la dernière liqueur chlorhydrique sans s'exposer à perdre une portion notable de l'acide phosphorique.

•

Manganèse. — Alcalis. — Il faut considérer deux cas bien différents : 1° lorsque la détermination du manganèse est seule utile, la proportion des sels alcalins contenus dans la liqueur proposée est souvent très-forte ; 2° dans l'analyse des minéraux renfermant à la fois du manganèse et des alcalis, dans les recherches scientifiques sur la composition des sels formés par les acides du manganèse, les proportions des corps qu'il s'agit de doser ne présentent pas entre elles trop de différence.

Premier cas. — Supposons le manganèse contenu dans une liqueur chlorhydrique renfermant une forte proportion de chlorures alcalins. Le seul procédé de séparation qui puisse être employé est encore la précipitation du manganèse à l'état de sulfure ; mais le lavage du précipité présente des difficultés très-grandes : on n'enlève qu'une partie des sels dont le précipité est imprégné en multipliant les décantations ; il est indispensable de procéder par précipitations successives.

Le premier précipité, lavé à deux ou trois reprises par décantation avec de l'eau chargée de sulfhydrate d'ammoniaque, est dissous dans l'acide chlorhydrique ; la liqueur est traitée par l'ammoniaque et par le sulfhydrate ; le second précipité est

encore lavé deux ou trois fois par décantations, dissous dans l'acide chlorhydrique, et la liqueur acide traitée de nouveau par l'ammoniaque et le sulfhydrate. Ces opérations successives sont répétées jusqu'à ce que l'évaporation de la dernière liqueur décantée et la calcination du résidu ne laissent pas de sels fixes au fond de la capsule. On peut alors admettre que le sulfure de manganèse est complétement débarrassé des sels alcalins, on peut procéder à sa transformation en oxyde rouge et à la pesée de cet oxyde.

Second cas. — On doit procéder de manière très-différente suivant la composition du minéral proposé, suivant la nature des sels qu'il s'agit d'analyser. Les minéraux qui contiennent du manganèse et des alcalis renferment ordinairement de l'oxyde de fer, de la chaux, de la magnésie. Le manganèse est en général séparé avec le fer des alcalis et des terres alcalines; après avoir pesé ensemble les deux oxydes métalliques on procède à leur séparation, ou bien seulement à l'évaluation du manganèse. Nous indiquerons plus loin de quelle manière ces diverses opérations doivent être conduites; pour le moment nous considérerons seulement la détermination du manganèse et des alcalis dans un sel, et nous prendrons pour exemple le permanganate de potasse.

Permanganate de potasse.

L'examen de ce composé exige deux séries d'opérations: dans l'une on détermine l'état d'oxydation du manganèse, en traitant par l'acide chlorhydrique, et en recueillant le chlore dans une dissolution d'acide sulfureux; nous indiquerons les précautions qu'il faut prendre en décrivant l'essai commercial des minerais de manganèse; dans la seconde série d'opérations on cherche à déterminer le manganèse et les alcalis : occupons-nous seulement de cette partie de l'analyse.

La dissolution du permanganate est traitée par l'acide chlorhydrique, et chauffée doucement jusqu'à ce que l'odeur du chlore ait entièrement disparu. L'acide est ensuite saturé par l'ammoniaque. Dans la liqueur neutre, ou faiblement ammoniacale, on verse du sulfhydrate d'ammoniaque, en quantité suffisante pour précipiter complétement le manganèse à l'état de sulfure, et pour donner au liquide une coloration jaune. On lave le précipité une fois seulement, par décantation, en se servant d'eau contenant un peu de sulfhydrate.

Comme il s'agit de chercher les alcalis contenus dans la

liqueur, il est essentiel de limiter le plus possible et la quantité des sels ammoniacaux et le volume de la liqueur. Le précipité de sulfure de manganèse est ainsi lavé d'une manière assez imparfaite, il retient une certaine portion du chlorure de potassium que renferme la liqueur chlorhydrique. On le reçoit sur un filtre; on le lave encore quelque temps avec de l'eau chargée de sulfhydrate; on le fait sécher à 100 degrés; on sépare autant que possible du papier, on brûle ce dernier, puis on traite par l'acide chlorhydrique les cendres et la matière qui a été détachée du papier. On recommence alors la précipitation par l'ammoniaque et le sulfhydrate, sans conserver les liqueurs, c'est-à-dire qu'on se résout à perdre l'alcali qui n'a pas été séparé du manganèse par la première précipitation et par les premiers lavages. En se résignant à cette perte de l'alcali on peut pousser aussi loin que cela est nécessaire la purification du sulfure de manganèse, et obtenir pour l'oxyde rouge un poids suffisamment exact.

Pour doser la potasse, il faut d'abord traiter par l'acide chlorhydrique les premières liqueurs ammoniacales, chauffer pour rassembler le soufre, filtrer; on doit ensuite évaporer à sec la liqueur acide, calciner le résidu pour expulser le sel ammoniac; on pèse enfin le chlorure de potassium. Le dosage n'est pas très-exact; d'un côté, on ne peut éviter une perte notable de chlorure alcalin pendant l'évaporation et pendant la calcination du résidu; d'un autre côté, on a négligé la portion du chlorure de potassium, qui est restée adhérente au sulfure de manganèse.

On aurait une approximation moins grande encore si, dans le but d'éviter cette dernière cause d'erreur, on cherchait également l'alcali contenu dans les liqueurs ammoniacales qui proviennent de la seconde précipitation du sulfure de manganèse.

La détermination de l'alcali offre encore une autre difficulté lorsqu'on néglige la décomposition du sulfhydrate par l'acide chlorhydrique.

En évaporant à sec les liqueurs renfermant des chlorures et du sulfhydrate en excès assez grand, il est difficile de savoir à quel état chimique se trouve le métal alcalin. Après expulsion des sels ammoniacaux par calcination au rouge sombre, faite nécessairement au contact de l'air, la matière fixe n'est pas seulement du chlorure de potassium; elle doit contenir un peu de sulfate alca-

lin, probablement même du sulfate d'ammoniaque. Il est donc indispensable de décomposer le sulfhydrate par l'acide chlorhydrique, et de séparer le soufre par filtration, avant de commencer l'évaporation à sec.

Manganèse. — Terres alcalines. — La séparation du manganèse et des terres alcalines doit être faite très-fréquemment dans les analyses des minéraux, et dans des circonstances très-différentes. On a souvent à examiner des minerais de fer ou de manganèse, des silicates, etc., qui contiennent un peu de chaux, de magnésie, de baryte. Souvent aussi on cherche à séparer le fer et le manganèse en faisant agir sur une liqueur chlorhydrique, étendue et faiblement acide, le carbonate de chaux ou le carbonate de baryte pulvérisé, et par là on est conduit à faire les séparations du peroxyde de fer précipité, et du manganèse resté en dissolution, d'une quantité considérable de chaux ou de baryte.

Les difficultés sont différentes dans ces cas divers, et nous ne pouvons les exposer toutes dans ce chapitre ; nous considérerons seulement deux cas principaux : 1° une liqueur azotique contenant du manganèse, de la chaux et de la magnésie ; 2° une dissolution chlorhydrique renfermant, avec le manganèse, une proportion considérable de baryte ou de chaux.

Premier cas. — Liqueur azotique. — On peut essayer la séparation en suivant la même marche que pour une liqueur azotique contenant de l'alumine et des terres alcalines, c'est-à-dire, évaporer à sec, chauffer le résidu jusqu'à décomposition complète de l'azotate de manganèse, et reprendre par une dissolution saturée d'azotate d'ammoniaque, à la température de 100 degrés. On réussit cependant beaucoup plus difficilement, et il importe de signaler les difficultés principales.

La liqueur proposée est évaporée à sec, le résidu est chauffé très-lentement jusqu'à 150 ou 160 degrés au plus, tant qu'il se dégage des vapeurs rutilantes. La matière calcinée contient : le bioxyde de manganèse, qui provient de la décomposition de l'azotate ; des azotates de chaux et de magnésie, non décomposés ; une proportion variable des terres alcalines à l'état caustique, la décomposition de leurs azotates ayant été facilitée par la présence du bioxyde de manganèse, agissant seulement comme corps poreux ; une certaine quantité de manganates de chaux et de ma-

gnésie, produits par l'action des terres alcalines sur le bioxyde en présence de l'air et de l'acide azotique.

La formation de ces manganates n'a pas lieu lorsqu'on chauffe avec une grande lenteur et dans une atmosphère un peu réductive; elle prend au contraire des proportions notables lorsqu'on chauffe un peu fort, un peu rapidement, dans une atmosphère très-oxydante. Il importe beaucoup d'éviter la formation des manganates, car l'azotate d'ammoniaque, à l'ébullition, ne les décompose pas complétement, et ne pourrait d'ailleurs leur enlever en totalité les terres alcalines sans dissoudre un peu de manganèse. Il faut donc, pour la calcination modérée du résidu de l'évaporation à sec, avoir soin de couvrir la capsule et de disposer la source de chaleur de telle manière que la capsule soit entourée de gaz réductifs.

La matière calcinée, détachée de la capsule et pulvérisée, est chauffée à peu près à 100 degrés dans une dissolution saturée d'azotate d'ammoniaque, pendant un temps plus ou moins long, suivant la quantité des terres alcalines qu'il faut redissoudre : la fin de l'opération est indiquée assez nettement par la cessation du dégagement d'ammoniaque. On filtre pour séparer le bioxyde de manganèse non dissous; on transforme cet oxyde en oxyde rouge par une forte calcination sous le moufle, et on pèse.

On cherche ensuite les deux terres alcalines dans la liqueur filtrée, en employant successivement l'oxalate d'ammoniaque et le phosphate de soude.

Il n'est pas facile de reconnaître si la séparation du manganèse a été faite avec une netteté suffisante : l'aspect de l'oxyde rouge de manganèse n'est pas notablement changé par la présence d'une petite quantité de chaux ou de magnésie. La couleur de l'oxalate de chaux et celle de la chaux caustique sont seules altérées d'une manière sensible par la présence d'une quantité, même très-petite, de manganèse. La séparation peut être considérée comme manquée lorsque la chaux calcinée n'est pas parfaitement blanche. Lorsqu'il s'est formé beaucoup de manganates de chaux ou de magnésie, on s'en aperçoit immédiatement à la coloration verte de la matière qu'il faudrait traiter par l'azotate d'ammoniaque; l'opération est alors certainement manquée, il est inutile de la continuer.

Les manganates de chaux et de magnésie se forment plus dif-

ficilement lorsque l'oxyde de manganèse est accompagné d'une proportion un peu grande de peroxyde de fer; dans ce cas la séparation des terres alcalines se fait plus aisément, mais on se trouve en présence d'une difficulté d'une autre nature, sur laquelle nous insisterons surtout dans le chapitre suivant, la séparation approximative des deux oxydes métalliques.

Second cas. — Liqueur chlorhydrique. — Considérons maintenant une dissolution chlorhydrique contenant du manganèse et une proportion considérable de chaux ou de baryte ; il s'agit de doser seulement le manganèse. Ce cas se présente assez fréquemment, car on emploie presque toujours les carbonates alcalins terreux pour séparer les oxydes de fer et de manganèse.

Lorsque la liqueur proposée contient la chaux, on ne peut obtenir la séparation qu'en précipitant le manganèse à l'état de sulfure. Le même mode de précipitation est encore applicable quand la liqueur renferme la baryte; mais cette base peut aussi être précipitée à l'état de sulfate : nous devons examiner ces deux circonstances différentes.

Baryte et manganèse.

Dans la liqueur acide, très-étendue, on verse peu à peu de l'acide sulfurique faible, en cherchant à employer la quantité d'acide strictement nécessaire pour la précipitation totale de la baryte, la présence de l'acide sulfurique dans la dissolution augmentant les difficultés que présente le dosage du manganèse. Le sulfate de baryte entraîne un peu de manganèse, et le précipité doit être purifié avec des précautions particulières : après l'avoir lavé, par décantations et sur le filtre, avec de l'eau acidulée par l'acide chlorhydrique, on sèche, on calcine au rouge sombre dans une atmosphère oxydante. Le sulfate de manganèse est en grande partie décomposé et transformé en oxyde; le sulfate de baryte n'est pas altéré, seulement il perd entièrement son affinité pour la partie du sulfate de manganèse qui n'est pas détruite par le grillage.

La matière calcinée est traitée par l'acide chlorhydrique *concentré;* il n'est pas possible de se servir d'acide faible, comme on le fait pour la purification du sulfate alcalin terreux, dans les circonstances ordinaires, car il faut redissoudre l'oxyde de manganèse. Lorsqu'on pense avoir atteint ce résultat, on étend de beaucoup d'eau, on chauffe à l'ébullition, et on attend que le sulfate de baryte soit entièrement déposé, on le sépare par filtra-

tion; on réunit toutes les liqueurs acides qui renferment le manganèse, et on procède à la précipitation et au dosage avec les précautions indiquées précédemment.

Ces opérations réussissent assez facilement lorsque la quantité de baryte n'est pas trop grande, mais ce n'est pas là le cas qui se présente ordinairement; presque toujours la liqueur chlorhydrique proposée renferme une proportion considérable de chlorure de barium. Il est alors très-difficile d'éviter un petit excès d'acide sulfurique dans la précipitation, et d'enlever au sulfate de baryte la totalité du manganèse qu'il a entraîné. Le volume du précipité de sulfate de baryte étant très-grand, les lavages sont longs et pénibles : s'ils ne sont pas faits avec les plus grands soins, on perd une certaine quantité de manganèse dans la calcination au rouge sombre du sulfate de baryte, car ce sel est imprégné de chlorure de manganèse.

Des difficultés analogues se retrouvent du reste dans le second procédé, dont nous allons maintenant nous occuper.

Nous supposons qu'il s'agit d'une dissolution chlorhydrique très-étendue, contenant seulement chaux et manganèse, la terre alcaline étant en énorme excès : on ne doit doser que le manganèse. Manganèse et chaux.

On fait arriver dans la liqueur un courant très-rapide d'hydrogène sulfuré, on sature progressivement par l'ammoniaque l'acide chlorhydrique et le réactif sulfurant; il faut avoir soin de maintenir constamment l'hydrogène sulfuré en excès relativement à l'ammoniaque, jusqu'au moment où le manganèse a passé en totalité à l'état de sulfure. On sature alors complétement l'hydrogène sulfuré par l'ammoniaque, on bouche la fiole, et on attend que le sulfure métallique soit entièrement déposé.

La chaux n'est pas précipitée, tandis que le manganèse l'est bien en totalité; mais le sulfure, très-gélatineux, retient par adhérence une proportion considérable de chlorure de calcium, et sa purification est très-pénible. Il faut procéder comme nous l'avons indiqué pour la séparation du manganèse et des alcalis : laver le sulfure à trois reprises, et par décantations, avec de l'eau chargée de sulfhydrate; redissoudre le sulfure dans l'acide chlorhydrique, le précipiter de nouveau par l'hydrogène sulfuré et l'ammoniaque; répéter ces opérations successives jusqu'à ce que la dernière liqueur décantée ne donne plus de précipité par

l'oxalate d'ammoniaque. On peut alors recevoir le sulfure sur un filtre, le transformer en oxyde rouge par calcination, et par grillage sous le moufle, et enfin peser l'oxyde rouge.

Observation. — Il ne faut pas se servir, pour la précipitation du manganèse à l'état de sulfure, des réactifs dont nous avons conseillé l'emploi pour la séparation du manganèse et des alcalis, c'est-à-dire de l'ammoniaque et du sulfhydrate. L'ammoniaque, versée d'abord dans la liqueur chlorhydrique, précipite souvent un peu de chaux soit à l'état de carbonate, lorsque le réactif employé contient un peu de carbonate d'ammoniaque, soit à l'état de chaux combinée avec le sesquioxyde de manganèse, lorsqu'on n'évite pas tout à fait le contact de l'air. Le sulfhydrate, ajouté après l'ammoniaque, ne redissout pas la chaux précipitée ; la séparation ne se fait donc pas nettement.

Manganèse. — Alumine. — Les substances minérales qui contiennent de l'alumine et de l'oxyde de manganèse renferment en même temps une certaine proportion d'oxyde de fer. Dans les *minerais* de manganèse, l'oxyde de fer et l'alumine sont généralement en quantité très-faible, et c'est là le cas que nous devons spécialement examiner dans ce chapitre. Considérons donc une liqueur chlorhydrique contenant un peu d'alumine et d'oxyde de fer, avec une proportion relativement considérable d'oxyde de manganèse.

On verse dans la liqueur acide un assez grand excès d'ammoniaque ; on fait chauffer pendant plusieurs heures jusqu'à l'ébullition ; on reçoit sur un filtre le précipité qui s'est formé, et on le lave le plus rapidement possible avec de l'eau bouillante. La liqueur filtrée contient une grande partie du manganèse ; elle se trouble presque toujours au contact de l'air, et laisse déposer une partie du métal à l'état d'oxyde hydraté brun.

Lorsque le lavage du filtre est terminé, on traite les liqueurs ammoniacales par l'acide chlorhydrique ; on fait chauffer jusqu'à ce que le dépôt d'oxyde brun soit dissous ; on ajoute ensuite de l'ammoniaque et du sulfhydrate, et on pèse à l'état d'oxyde rouge, avec les précautions précédemment exposées, la fraction du manganèse qui a passé à travers le filtre dans la dissolution ammoniacale.

Le précipité produit par l'ammoniaque contient la totalité de

l'alumine et de l'oxyde de fer, une partie de l'oxyde de manganèse; on sèche à 100 degrés, on sépare le précipité du papier, et on brûle ce dernier; on calcine ensuite au rouge vif, et sous le moufle, les cendres et le précipité; on pèse après refroidissement. Le poids obtenu comprend : l'alumine, le peroxyde de fer, une partie du manganèse, à l'état d'oxyde rouge. La matière est soumise à l'action réductrice de l'hydrogène, au rouge vif, et traitée, après refroidissement dans l'hydrogène, par l'eau faiblement acidulée par l'acide chlorhydrique; l'alumine reste seule indissoute; on la pèse après calcination.

On n'obtient ainsi pour l'alumine qu'un nombre approché; on doit toujours craindre qu'une petite quantité d'alumine ne soit entraînée par le courant gazeux pendant la réduction. Si faible que soit cette perte, prise en valeur absolue, elle a une importance assez grande, quand on soumet à l'analyse des minéraux contenant peu d'alumine. L'incertitude de la pesée de l'alumine empêche également d'utiliser la perte de poids que subissent le peroxyde de fer et l'oxyde rouge de manganèse, ramenés par l'action de l'hydrogène à l'état de fer métallique et de protoxyde de manganèse. En prenant cette perte de poids comme point de départ du calcul pour évaluer la proportion des deux oxydes, on n'arriverait qu'à des résultats peu exacts. Il est indispensable de faire la séparation et le dosage des deux métaux dissous par l'acide chlorhydrique faible.

On fait passer le fer à l'état de peroxyde, en employant le chlore ou l'acide azotique; on traite la liqueur par l'ammoniaque, en ayant soin de faciliter la précipitation totale du manganèse par une exposition un peu prolongée au contact de l'air. On doit, de plus, agiter très-fréquemment, afin d'éviter l'adhérence aux parois du vase du sesquioxyde de manganèse, qui se produit lentement. Les deux oxydes sont reçus sur un filtre, séchés, calcinés et pesés.

Le mélange de peroxyde de fer et d'oxyde rouge de manganèse est ensuite traité par l'acide chlorhydrique concentré; le chlore qui se dégage est recueilli dans une liqueur acide contenant de l'acide chlorhydrique, du chlorure de barium et de l'acide sulfureux. Ce dernier acide passe à l'état d'acide sulfurique sous l'influence du chlore; on pèse le sulfate de baryte produit; son poids permet de calculer le chlore dégagé et l'oxyde rouge de manga-

nèse (voir page 301 pour les détails de l'opération). Le peroxyde de fer est obtenu par différence. Ces deux nombres sont suffisamment exacts au point de vue des analyses industrielles, mais ils ne présentent pas une certitude assez grande pour qu'on puisse les faire servir à la rectification du nombre trouvé pour l'alumine, nombre probablement trop faible comme nous l'avons déjà dit.

Observation. — Nous ferons observer que l'incertitude provient principalement de la présence de l'oxyde de fer, qu'il est impossible de séparer exactement de l'oxyde de manganèse ; s'il s'agissait d'un minéral ne contenant pas de fer, on pourrait obtenir assez exactement l'oxyde de manganèse, séparé de l'alumine par l'action d'un acide faible après la réduction par l'hydrogène, et, par suite, on pourrait corriger le poids obtenu pour l'alumine elle-même.

Manganèse. — Yttria. — Oxyde de cérium. — Le manganèse accompagne quelquefois l'yttria et l'oxyde de cérium dans des minéraux assez rares ; on n'a donc pas fréquemment occasion de faire la séparation des trois oxydes. Lorsque le cas se présente, il importe d'effectuer la séparation avec exactitude, parce qu'on opère toujours sur des poids très-faibles de matière, et principalement parce que l'analyse est faite dans un but purement scientifique.

Considérons une liqueur azotique contenant l'yttria, l'oxyde de cérium et l'oxyde de manganèse : on sature à peu près complétement l'acide libre par l'ammoniaque ; dans la liqueur acidulée on verse un petit excès d'acide oxalique, et on laisse en repos pendant vingt-quatre heures. L'yttria et l'oxyde de cérium sont entièrement précipités à l'état d'oxalate, le manganèse reste bien complétement dans la liqueur acide. Les oxalates précipités sont lavés avec de l'eau faiblement acidulée par les acides azotique et oxalique, reçus sur un filtre, calcinés et pesés. On cherche ensuite à faire la séparation des deux oxydes par les procédés indiqués précédemment. Le manganèse, contenu seul dans la dissolution acide, est précipité à l'état de sulfure, et pesé à l'état d'oxyde rouge.

Ce procédé de séparation est simple, il donne des résultats assez exacts, au moins pour le manganèse et pour la somme des

poids de l'yttria et de l'oxyde de cérium ; la séparation de ces deux derniers oxydes est seule imparfaite.

Il est possible qu'on n'arrive pas à des résultats aussi nets pour une dissolution contenant beaucoup de manganèse ; mais ce cas ne s'étant pas encore présenté dans l'analyse des minéraux, il est inutile de le discuter.

§ 3. — Minéraux du manganèse.

Le manganèse existe en très-grande abondance dans la nature à l'état d'oxydes ; ces *minerais* sont exploités dans un grand nombre de localités, et sont employés dans l'industrie pour divers usages, principalement pour la préparation du chlore. Plusieurs autres espèces minérales du manganèse, le *carbonate*, les *silicates*, le *sulfure*, l'*arséniure*, ne sont pas utilisées dans l'industrie, et n'offrent d'intérêt qu'au point de vue minéralogique.

Les oxydes de manganèse se trouvent en proportion très-variable dans un grand nombre de minéraux et de minerais, dans la *brucite*, dans la *franklinite*, le *wolfram*, les *fers titanés*, les *tantalates*, dans quelques variétés de minerais de fer, etc. Nous considérerons ici seulement les minéraux qui contiennent le manganèse comme métal principal ; nous insisterons principalement sur les oxydes exploités comme minerais, et désignés dans le commerce sous le nom général de *manganèses*.

Le manganèse ne donne pas de *produits d'art* particuliers ; il entre en proportion assez faible, mais importante, dans la composition de certaines fontes, de laitiers, de scories, etc. ; ces produits seront examinés dans le chapitre suivant.

SULFURE DE MANGANÈSE.

Le sulfure de manganèse a été signalé seulement dans les mines du Mexique et dans celles de *Nagyag* (Transylvanie), formant des veinules dans des filons quartzeux. Il est à texture cristalline, ou bien en cristaux cubiques très-nets ; il est d'un gris d'acier, et présente l'éclat métallique à la cassure fraîche ; il se ternit promptement au contact de l'air. Sa densité varie de 3,950 à 4,014.

Les analyses qui ont été faites sur des échantillons choisis dé-

montrent que cette espèce minérale se rapporte exactement à la formule MnS.

Analyse. — Le sulfure de manganèse étant facilement attaqué par l'acide chlorhydrique, il est possible de doser le soufre et le manganèse sur la même quantité de matière, en opérant de la manière suivante.

On traite de 1 à 2 grammes du minéral, suivant la quantité qui peut être consacrée à l'analyse, par l'acide chlorhydrique étendu; on recueille l'hydrogène sulfuré, qui se dégage, dans une dissolution ammoniacale de chlorure de cuivre; on dose le soufre dans le précipité de sulfure de cuivre. Dans la liqueur chlorhydrique on précipite le manganèse par l'ammoniaque et le sulfhydrate; on transforme le sulfure en oxyde rouge par calcination et par grillage sous le moufle.

ARSÉNIURE DE MANGANÈSE.

L'arséniure de manganèse est encore plus rare que le sulfure; on ne l'a rencontré que dans une mine de Saxe, accompagnant la galène argentifère. Il se présente en petites veinules composées de couches mamelonnées, d'un gris presque blanc et d'un éclat métallique. Sa densité est de 5,55.

Il est facilement attaqué par l'acide azotique et par l'eau régale; traité par l'acide chlorhydrique un peu concentré, il dégage de l'hydrogène arsénié. Un échantillon a donné à l'analyse :

Arsenic	51,80
Manganèse	45,50
Fer	traces.
	97,30

Ces nombres conduisent à représenter la composition de l'arséniure par la formule $MnAs$.

Analyse. — Bien que le minéral soit simple, l'analyse est assez délicate et ne donne pas des résultats rigoureusement exacts.

On attaque par l'eau régale azotique, on étend d'eau, et on précipite le fer et le manganèse à l'état de sulfures par l'ammoniaque et par le sulfhydrate. Ce dernier, employé en excès, fait passer aisément la totalité de l'arsenic à l'état de sulfosel soluble;

mais le sulfure de manganèse en retient encore une quantité appréciable après trois ou quatre lavages faits par décantation avec de l'eau chargée de sulfhydrate. Il faut procéder, comme nous l'avons indiqué déjà plusieurs fois, par dissolutions et par précipitations successives.

Après chacune des nombreuses décantations que nécessite le lavage des sulfures de fer et de manganèse, on traite la liqueur décantée par l'acide chlorhydrique en faible excès. Cet acide précipite le sulfure d'arsenic mélangé de soufre ; on peut, jusqu'à un certain point, se rendre compte des progrès du lavage des sulfures métalliques d'après l'aspect des précipités successifs qui sont produits par l'acide chlorhydrique. L'indication n'est cependant pas très-nette ; il n'est pas facile de reconnaître de petites quantités de sulfure d'arsenic disséminées dans une masse relativement très-grande de soufre très-divisé.

Lorsqu'on pense avoir enlevé la totalité de l'arsenic aux sulfures de fer et de manganèse, on reçoit ces sulfures sur un filtre et on les traite comme nous l'avons indiqué pour le sulfure de manganèse seul. Le fer étant en proportion très-faible, on peut admettre que la calcination, suivie du grillage à température élevée, donne le peroxyde de fer et l'oxyde rouge de manganèse suffisamment purs.

Il faut ensuite faire l'évaluation de l'oxyde rouge de manganèse par la méthode un peu détournée dont nous avons déjà dit quelques mots, et que nous décrirons en détail au sujet de l'essai commercial des minerais ; on calcule l'oxyde rouge d'après la quantité de chlore qui se dégage lorsqu'on traite les deux oxydes par l'acide chlorhydrique. L'oxyde de fer est obtenu par différence.

Le minéral soumis à l'analyse contenant seulement des traces (tout au plus quelques centièmes) de fer, le nombre auquel on arrive ainsi n'offre aucune certitude ; on aurait probablement une approximation de même ordre en estimant simplement la proportion du fer d'après la coloration plus ou moins grise du sulfure de manganèse. Il convient encore de remarquer qu'on arrive à l'oxyde rouge de manganèse et au peroxyde de fer après avoir employé des quantités énormes de divers réactifs, qui souvent contiennent au moins des traces de fer ; en sorte que l'oxyde de fer donné par l'analyse provient peut-être des réactifs plus encore que du minéral.

L'évaluation de l'arsenic est elle-même peu certaine : le sulfure d'arsenic se trouve dans plusieurs précipités, qui contiennent des proportions très-diverses de soufre libre ; il faut laver ces précipités par décantations, les réunir et les traiter par l'eau régale faible, sans chercher à dissoudre la totalité du soufre. La dissolution régale est saturée par l'ammoniaque et traitée par le sulfhydrate ; l'arsenic est de nouveau précipité à l'état de sulfure par l'acide chlorhydrique étendu.

Ce précipité doit être traité comme nous l'avons indiqué dans notre premier volume : après l'avoir bien lavé, on le reçoit sur un filtre pesé, on sèche à 100 degrés, et on pèse de nouveau ; on dose le soufre en opérant sur une partie du précipité séparé du filtre, et on conclut l'arsenic par différence.

La dissolution du sulfure d'arsenic par l'eau régale faible et la seconde précipitation à l'état de sulfure sont tout à fait indispensables, d'abord pour obtenir le sulfure mélangé d'une proportion beaucoup moins grande de soufre libre, ensuite, et principalement, pour arriver à un mélange suffisamment homogène du sulfure avec le soufre. Même avec ces précautions, on se trouve en présence de trop de causes d'erreur ; le nombre obtenu pour l'arsenic est seulement approximatif.

CARBONATE DE MANGANÈSE.

Le carbonate de manganèse se rencontre dans plusieurs localités ; il forme des veinules peu continues dans des filons de cuivre, d'argent, de plomb et dans les terrains qui contiennent les minerais de manganèse, au *Harz*, à *Freyberg*, à *Kapnik*, à *Nagyag*, dans les *Pyrénées*, etc.

Il est en cristaux rhomboédriques, dont l'angle est de 106° 51′, ou bien en masses cristallines offrant des clivages très-nets, parallèles aux faces du rhomboèdre. Sa couleur est le rose de chair ; les lamelles très-minces sont faiblement translucides. Dans les parties des gîtes que peuvent atteindre les agents atmosphériques, le carbonate de manganèse est partiellement altéré et transformé en sesquioxyde hydraté. Suivant le degré d'altération, la couleur varie du rose violacé au brun presque noir ; on a, dans les Pyrénées, un exemple remarquable du passage gra-

dué du carbonate rose, nettement cristallisé, au sesquioxyde hydraté, terreux.

La densité du carbonate de manganèse varie de 3,40 à 3,60. Il est très-friable. Les acides l'attaquent avec facilité, en produisant une effervescence lente, due au dégagement de l'acide carbonique ; on peut le dissoudre entièrement dans l'acide azotique étendu et froid.

La composition du carbonate de manganèse est assez variable ; les échantillons les plus nets contiennent toujours du protoxyde de fer, de la chaux et de la magnésie ; la proportion de ces oxydes est quelquefois très-forte dans le carbonate à texture cristalline. Nous citerons quelques exemples numériques. Les analyses ont été faites sur des cristaux assez nets.

	CARBONATES DE MANGANÈSE		
	de Freyberg.	de Nagyag.	des Pyrénées.
Protoxyde de manganèse.	51,00	46,30	56,20
Protoxyde de fer	4,50	1,50	traces.
Chaux	5,00	8,40	4,48
Magnésie	0,80	3,36	0,50
Acide carbonique	38,70	40,10	38,78
	100,00	99,66	99,96

Analyse. — L'analyse d'un échantillon de manganèse carbonaté exige deux séries d'opérations ; dans l'une, on détermine seulement l'acide carbonique ; dans l'autre, on effectue les séparations et les dosages des bases. Nous nous occuperons seulement de cette dernière partie de l'analyse. Pour obtenir l'acide carbonique, il faut traiter de 1 à 2 grammes du minéral par l'acide chlorhydrique, recueillir l'acide carbonique dans une dissolution ammoniacale de chlorure de barium et peser le carbonate de baryte produit.

Oxydes de fer et de manganèse. — Chaux et magnésie. — Le carbonate de manganèse renfermant presque toujours l'un ou plusieurs des oxydes en faible proportion, il est utile d'opérer l'analyse sur un poids un peu fort, sur 3 ou même 5 grammes, lorsqu'on peut sacrifier une quantité aussi grande de minéral.

On dissout dans l'acide chlorhydrique, on étend de beaucoup d'eau. Dans la liqueur acide, on fait arriver un courant rapide d'hydrogène sulfuré, et on sature peu à peu par l'ammoniaque.

Le fer et le manganèse sont ainsi précipités à l'état de sulfures ; la chaux et la magnésie restent à l'état de chlorures. Comme le précipité de sulfure de manganèse est très-volumineux, on doit le laver une fois seulement par décantation avec de l'eau chargée de sulfhydrate, puis le redissoudre dans l'acide chlorhydrique, recommencer la précipitation par l'hydrogène sulfuré et l'ammoniaque, et laver encore une fois par décantation. On peut admettre alors que la séparation des terres alcalines est à peu près nette.

On réunit toutes les liqueurs ammoniacales ; on précipite successivement la chaux par l'oxalate d'ammoniaque, et la magnésie par le phosphate de soude. La chaux est pesée à l'état de sulfate, et la magnésie est calculée d'après le poids du phosphate double calciné. Nous ne rappellerons pas les précautions qu'il est nécessaire de prendre dans ces opérations ; nous dirons seulement que la détermination de la chaux est à peu près exacte, et qu'au contraire, celle de la magnésie n'est pas très-rigoureuse.

Les sulfures de fer et de manganèse doivent être traités différemment, suivant que le fer est en proportion très-faible ou notable, ce qui est indiqué suffisamment par la couleur du mélange des deux sulfures. Lorsque le fer est en quantité un peu grande, il faut faire la séparation des deux métaux comme nous l'indiquerons dans le chapitre suivant. Quand le minéral contient très-peu de fer, ce qui est le cas le plus ordinaire, on peut opérer de la manière suivante.

Les sulfures sont grillés comme s'il s'agissait du sulfure de manganèse seul. On pèse ensemble le peroxyde de fer et l'oxyde rouge de manganèse ; on porphyrise ces oxydes, on les traite par l'acide chlorhydrique concentré, en recueillant le chlore dans une liqueur acide contenant de l'acide chlorhydrique, de l'acide sulfureux et du chlorure de barium. On calcule la proportion de l'oxyde rouge de manganèse d'après le poids du sulfate de baryte qui est produit.

Le peroxyde de fer est évalué par différence. On calcule enfin la proportion des protoxydes de fer et de manganèse.

SILICATES DE MANGANÈSE.

On admet en minéralogie plusieurs espèces minérales différentes, renfermant comme corps principaux l'acide silicique, le protoxyde ou le sesquioxyde de manganèse; une description détaillée ne nous paraît pas utile, nous indiquerons seulement leurs caractères généraux.

Silicates de protoxyde. — Les silicates de protoxyde de manganèse se présentent ordinairement en veinules dans un certain nombre de filons métalliques contenant divers sulfures et des gangues terreuses, ou bien dans les terrains calcaires qui renferment des amas plus ou moins puissants de minerais de manganèse. Ils sont d'un rose assez foncé ou même d'un rose violacé; leur texture est compacte ou lamelleuse; on distingue fréquemment des clivages assez nets, mais les cristaux bien formés sont très-rares. Les cristaux les plus nets ont pour forme primitive le prisme rhomboïdal droit, dont les angles sont de 86 degrés et de 94 degrés; leur composition paraît se rapporter à la formule $SiO^3 + 3MnO$.

Les silicates de manganèse rayent presque tous le verre; ils sont friables; on les réduit aisément en poudre impalpable; leur densité varie entre 3,45 et 4,00. Lorsqu'ils sont bien porphyrisés, ils sont attaqués complétement par l'acide chlorhydrique, et même par l'acide azotique concentré.

Les silicates de protoxyde de manganèse, analysés jusqu'à présent, sont anhydres; quelques minéralogistes, cependant, pensent que le silicate de *Klapperud*, en Dalécarlie, est hydraté; il est à peu près impossible de constater l'hydratation de ce minéral, qui est imprégné de matières bitumineuses; le manganèse y est peut-être à l'état de sesquioxyde.

Presque tous les silicates de manganèse renferment une certaine proportion de protoxyde de fer, de chaux, de magnésie; plusieurs sont mélangés intimement avec des carbonates de chaux et de magnésie, et peut-être de fer et de manganèse.

Il est quelquefois impossible de reconnaître les bases qui sont combinées avec l'acide carbonique, car on ne peut effectuer la séparation des carbonates d'avec le silicate qu'en traitant le minéral par un acide étendu. L'acide ne doit pas être trop faible;

il faut le faire agir pendant un temps assez long pour qu'on puisse dissoudre certainement les carbonates de fer et de manganèse; le silicate lui-même est partiellement attaqué; on ne sait plus alors à quel acide étaient combinées, dans le minéral, les bases qui sont dissoutes. Quelquefois cependant on reconnaît assez nettement la nature du carbonate, mélangé avec le silicate, à la vivacité ou à la lenteur de l'effervescence produite par un acide étendu, et on peut calculer la proportion du carbonate d'après celle de l'acide carbonique.

Dans quelques gisements, les silicates de manganèse sont mélangés avec du quartz, d'une façon tellement intime qu'on ne distingue pas le quartz à la loupe; l'analyse de ces minéraux peut conduire à des résultats très-erronés pour la composition minéralogique des silicates, lorsqu'on ne tient pas compte de ce mélange.

Nous donnons dans le tableau suivant quelques exemples numériques :

	Franklin.	Saint-Marcel.	Cummington.
Silice	29,60	46,37	48,91
Protoxyde de manganèse.	66,60	47,38	48,74
Protoxyde de fer	0,90	»	traces.
Chaux	2,50	5,58	2,35
Magnésie	»	»	2,00
	99,60	99,33	100,00

Silicates de sesquioxyde. — Les silicates de sesquioxyde de manganèse contiennent toujours du peroxyde de fer et de l'alumine, souvent de la chaux et de la magnésie. Ils sont tous hydratés et facilement attaqués par l'acide chlorhydrique concentré. Ils se présentent en filons assez puissants, accompagnant le fer oligiste ou des silicates de fer contenant peu de manganèse. Leur couleur est le brun foncé; ils ont un peu d'éclat; leur cassure est lamelleuse ou esquilleuse; les cristaux un peu nets sont très-rares.

Ils sont beaucoup moins durs que les silicates de protoxyde et ne rayent pas le verre. Nous citerons quelques exemples de leur composition.

	Saint-Marcel.	Klapperud.	Klapperud.
Silice	26,20	36,20	34,72
Sesquioxyde de manganèse	56,80	47,91	42,64
Peroxyde de fer	1,20	0,70	10,45
Alumine	3,00	1,11	1,09
Chaux	1,40	0,61	0,56
Magnésie	1,40	4,43	0,36
Eau	9,60	9,43	9,76
	99,60	100,39	99,58

Quelques échantillons de silicates à texture compacte, d'une couleur presque noire, donnent à l'analyse une proportion beaucoup plus faible de silice; on peut les considérer comme des mélanges de silicates définis avec des oxydes hydratés de fer ou de manganèse.

Analyse. — Nous prendrons pour exemple d'analyse l'examen d'un échantillon de silicate de protoxyde, contenant un peu de protoxyde de fer, de chaux et de magnésie.

Le minéral, bien porphyrisé, est attaqué par l'acide azotique concentré; on chauffe d'abord à 60 ou 70 degrés au plus, en ajoutant de temps en temps de l'acide pour remplacer celui qui est volatilisé.

Lorsque l'attaque paraît être complète, on évapore lentement à sec, et on reprend par l'acide azotique. Cet acide laisse insolubles la silice et une certaine quantité des peroxydes de fer et de manganèse. Les azotates ont éte décomposés en partie pendant la dessiccation du résidu de l'évaporation, et en reprenant par l'acide azotique on ne parvient à redissoudre qu'une partie de ces peroxydes.

On a donc, d'un côté, une liqueur azotique contenant la totalité de la chaux et de la magnésie, une partie seulement du fer et du manganèse, et d'un autre côté, la silice mélangée des deux oxydes métalliques.

Liqueur azotique. — La liqueur acide, un peu étendue d'eau, est traitée par l'ammoniaque et par le sufhydrate; le précipité de sulfures est lavé par décantations, avec de l'eau chargée de sulfhydrate. Les sulfures sont ensuite dissous dans l'acide chlorhydrique; la liqueur acide est traitée par l'hydrogène sulfuré, l'acide est ensuite saturé par l'ammoniaque. Ce nouveau précipité est lavé une seule fois par décantation, reçu sur un filtre, séché, calciné et grillé sous le moufle.

Toutes les liqueurs contenant la chaux et la magnésie sont réunies; la chaux est précipitée par l'oxalate d'ammoniaque, et la magnésie par le phosphate de soude. Dans cette partie de l'analyse on dose seulement les terres alcalines; les oxydes de fer et de manganèse, obtenus par le grillage des sulfures, sont conservés pour être réunis avec l'autre portion des deux oxydes qui se trouvent avec la silice.

Partie insoluble dans l'acide azotique. — Le mélange de la silice et des oxydes est traité par l'acide chlorhydrique, qui dissout aisément les oxydes de fer et de manganèse ; la silice reste seule indissoute ; lorsqu'elle est devenue tout à fait blanche, on la reçoit sur un filtre, on la lave avec de l'eau bouillante, on la sèche à 100 degrés, on la calcine et on la pèse avec les précautions indiquées dans notre premier volume.

Il faut vérifier, après la pesée, si la silice obtenue est bien pure et si elle n'est pas mélangée avec une petite quantité du silicate non attaqué. On la fait chauffer pendant quelques heures, à une température de 45 à 50 degrés, dans une dissolution étendue de potasse. On peut considérer la silice comme suffisamment pure lorsqu'elle se dissout en totalité ou lorsque la partie non dissoute est impondérable ; dans le cas contraire, il faut recommencer toute l'analyse, en apportant plus de soins à la porphyrisation et à l'attaque par l'acide azotique.

La dissolution chlorhydrique, renfermant seulement une partie du fer et du manganèse, est traitée par l'hydrogène sulfuré ; l'acide est saturé par l'ammoniaque ; les deux sulfures, lavés une fois, par décantation, avec de l'eau chargée de sulfhydrate, sont reçus sur un filtre, séchés, calcinés et grillés sous le moufle.

Il est prudent de vérifier si les liqueurs ammoniacales ne renferment pas de chaux et de magnésie, en les traitant par l'oxalate d'ammoniaque et par le phosphate de soude. Comme il s'agit de constater de simples traces ou des quantités très-faibles des deux terres alcalines, il est nécessaire de laisser les réactifs agir au moins pendant vingt-quatre heures. Nous admettrons que cet essai qualitatif fait reconnaître l'absence de la chaux et de la magnésie dans la liqueur chlorhydrique, et que, par conséquent, il n'y a pas de corrections à faire aux nombres obtenus pour ces deux bases.

Les oxydes de fer et de manganèse calcinés, provenant des deux parties de l'analyse, sont pesés ensemble et traités comme nous l'avons déjà indiqué pour l'examen du carbonate de manganèse. On fait la séparation des deux oxydes lorsque le fer est en quantité appréciable ; quand, au contraire, le fer se trouve dans le silicate en très-faible proportion, il est impossible de réussir la séparation, on doit se contenter d'évaluer l'oxyde rouge

de manganèse d'après le chlore qui se dégage sous l'action de l'acide chlorhydrique concentré.

L'analyse des silicates de sesquioxyde de manganèse est un peu plus compliquée; il faut évaluer l'eau par une opération spéciale. On considère comme représentant l'eau combinée la perte de poids qu'éprouve, par calcination, le minéral desséché préalablement à 100 degrés. Pour la détermination des oxydes et de la silice, on doit suivre la marche que nous venons de tracer pour les silicates de protoxyde. Remarques.

La séparation des terres alcalines est un peu moins nette, à cause de l'alumine, dont les silicates de sesquioxyde renferment presque tous quelques centièmes; cette terre, précipitée par le sulfhydrate, entraîne toujours un peu de chaux et de magnésie. On a ensuite à faire la séparation de l'alumine, de l'oxyde rouge de manganèse et du peroxyde de fer, en soumettant les oxydes calcinés à l'action de l'hydrogène sec, au rouge vif, et en traitant ensuite par l'eau légèrement acidulée par l'acide chlorhydrique.

Nous insisterons dans le chapitre suivant sur les difficultés, et sur les causes d'erreur, que présentent cette opération et la séparation ultérieure du fer et du manganèse, dissous par l'acide faible; nous dirons ici seulement que pour l'alumine, qui se trouve en quantité très-petite en présence de beaucoup de manganèse, on ne peut obtenir qu'un nombre peu exact.

L'analyse des silicates de sesquioxyde laisse encore de l'incertitude sur un point très-important, sur le degré d'oxydation du fer et du manganèse. On peut évaluer très-exactement le chlore dégagé par l'action de l'acide chlorhydrique, calculer la proportion correspondante de sesquioxyde de manganèse, et comparer cette proportion à celle que donne l'analyse. S'il y a peu de différence entre les deux nombres, on est porté à penser que le minéral contient réellement tout le fer à l'état de peroxyde, et le manganèse à l'état de sesquioxyde. Quand il y a discordance entre les deux nombres, on ne sait pas s'il faut l'attribuer à des erreurs commises dans les séparations et dans les dosages, ou si cette discordance indique la présence dans le minéral d'une certaine quantité de protoxydes.

MINERAIS DE MANGANÈSE.

Les oxydes de manganèse se présentent, dans un grand nombre de localités, en amas considérables, dans lesquels les divers oxydes sont fréquemment mélangés en proportions variables, soit entre eux, soit avec de l'oxyde de fer et avec des gangues terreuses. On distingue les espèces suivantes :

1° L'oxyde rouge anhydre, nommé *haussmanite ;*

2° Le sesquioxyde anhydre, ou *braunite ;*

3° Le sesquioxyde hydraté, désigné sous le nom de *manganite ;*

4° Le bioxyde anhydre, ou *pyrolusite ;*

5° Le peroxyde hydraté ;

6° Le bioxyde combiné avec la baryte, appelé généralement *manganèse barytique*, ou *psilomelane.*

Les minerais doivent être tous examinés par les mêmes procédés, au point de vue scientifique aussi bien que sous le rapport de leur valeur commerciale. Nous indiquerons brièvement les caractères principaux des diverses espèces avant de nous occuper des procédés d'analyse et d'essai.

Oxyde rouge. — Haussmanite. — L'oxyde rouge accompagne assez fréquemment les autres oxydes de manganèse ; on ne le trouve isolé que dans un très-petit nombre de localités, à *Ilmenau* en Thuringe, à *Ihlefeld* dans le Harz, à *Framont* dans les Vosges, à *Lebanon* dans l'Amérique du Nord. Il se présente en cristaux assez nets, en pyramides à quatre faces isoscèles. Il est d'un brun foncé presque noir ; son éclat est presque métallique ; la poussière est d'un brun marron, un peu violacé : sa densité est de 4,722.

L'acide chlorhydrique concentré l'attaque aisément, avec dégagement de chlore, mais seulement lorsque le minéral a été bien porphyrisé, l'oxyde rouge en fragments est dissous très-lentement par le même acide.

On n'a publié jusqu'à présent qu'un très-petit nombre d'analyses, faites sur des cristaux choisis : elles signalent, outre l'oxyde de manganèse, dont la formule est Mn^3O^4, quelques millièmes d'oxyde de fer, de baryte et de silice.

Sesquioxyde anhydre. — Braunite. — La braunite est un peu

moins rare que l'oxyde rouge ; elle accompagne très-souvent le peroxyde anhydre et forme, comme seul minéral, des veines et des veinules traversant des terrains porphyriques, à *Ilmenau*, à *Ihlefeld*, à *Saint-Marcel* en Piémont, dans l'île d'Elbe, dans l'Amérique du Nord, etc. Elle se présente en masses compactes ou cristallines, en cristaux très-nets, en pyramides à quatre faces isocèles. Elle est d'un brun presque noir ; son éclat est assez vif, sa poussière est d'un brun très-foncé. Elle est plus dure que le feldspath ; sa densité, très-peu variable, est comprise entre 4,75 et 4,818. Elle se comporte à peu près comme l'oxyde rouge lorsqu'on la traite par l'acide chlorhydrique concentré : l'acide n'agit avec facilité que sur le minéral porphyrisé.

Le sesquioxyde anhydre, même en cristaux très-nets, contient un peu d'oxyde de fer et de baryte, quelquefois même de faibles quantités de silicates, intimement mélangés. Les bases combinées avec la silice paraissent être les oxydes de fer et de manganèse, la magnésie et peut-être la chaux.

Sesquioxyde hydraté. — Manganite. — Cette espèce minérale est presque toujours mélangée avec le bioxyde hydraté, avec le manganèse barytique ; elle accompagne divers minerais de fer. Elle existe à l'état de pureté dans un certain nombre de localités, formant généralement des veines peu puissantes dans les roches porphyriques ; elle est associée avec le carbonate de chaux spathique et avec le sulfate de baryte. Elle se présente en masses cristallines et en cristaux prismatiques bien définis, d'une couleur brune, presque noire et d'un éclat assez vif ; la poussière est brune et terne. Sa densité varie de 4,20 à 4,40. L'acide chlorhydrique concentré l'attaque assez facilement, même lorsqu'elle est seulement à l'état de gros sable.

Le sesquioxyde hydraté, en cristaux nets, ne contient que des traces impondérables d'oxyde de fer et de baryte ; il renferme à peu près exactement 10 pour 100 d'eau. Les échantillons à texture cristalline contiennent presque toujours de petites quantités de bioxyde de manganèse, de peroxyde de fer, de baryte, de carbonate de chaux, et de sulfate de baryte.

Bioxyde anhydre. — Pyrolusite. — Le bioxyde anhydre est le minerai de manganèse le plus abondant et le plus estimé ; on

exploite des amas considérables de cet oxyde en Thuringe, en Moravie, dans le midi de l'Espagne, dans l'Amérique du Nord, etc. Il se présente en masses compactes ou mamelonnées, en cristaux plus ou moins nets ; la forme la plus ordinaire est le prisme droit, avec de nombreuses modifications. La couleur du minéral est le noir, sans mélange de brun ; il présente l'éclat métallique à la surface des cristaux et des masses mamelonnées ; la poussière est noire ; la densité varie de 4,80 à 4,82. Le bioxyde anhydre est tendre et se laisse aisément pulvériser. Il est facilement attaqué, même en fragments, par l'acide chlorhydrique concentré. Réduit en sable fin ou en poussière, ce minéral est très-poreux et très-hygrométrique ; on doit peut-être attribuer à cette propriété la petite proportion d'eau que les analyses ont constatée dans tous les échantillons analysés.

Les cristaux les plus nets contiennent seulement du bioxyde de manganèse, quelques millièmes de baryte, des traces d'oxyde de fer et de silice, et de 1 à 2 pour 100 d'eau. Les minerais exploités sont quelquefois très-purs, quelquefois mélangés avec des gangues terreuses, quartz, argile, carbonate de chaux, sulfate de baryte, et dans ce cas ils doivent être soumis à une véritable préparation mécanique avant d'être livrés au commerce.

La préparation mécanique n'enlève pas toujours entièrement les matières terreuses ; elle laisse avec le bioxyde les corps qui lui sont mélangés d'une manière intime, l'oxyde rouge et le sesquioxyde de manganèse, le peroxyde de fer, la baryte et la chaux, solubles dans l'acide chlorhydrique. Quelques minerais compactes contiennent même des traces d'oxydes de nickel, de cobalt, et de cuivre. Les minerais vendus aux fabriques de produits chimiques et aux verreries contiennent rarement plus de 80 pour 100 de bioxyde pur.

Bioxyde hydraté. — Le bioxyde hydraté est beaucoup moins abondant que l'oxyde anhydre ; il forme très-rarement des amas un peu importants ; il se trouve plutôt en rognons dans des terrains sablonneux, ou bien en concrétions mamelonnées dans quelques mines de fer, notamment à *Rancié*, dans les Pyrénées. Il est amorphe, très-tendre, d'une couleur brune plus ou moins foncée : il tache les doigts et le papier. Il est très-poreux, et il retient dans ses pores, suivant quelques chimistes, une petite

quantité d'acide azotique. Il est attaqué avec assez de facilité par plusieurs acides, par l'acide sulfureux et par l'acide oxalique, auxquels il cède de l'oxygène, par l'acide sulfurique, et surtout par l'acide chlorhydrique concentré.

Le bioxyde hydraté est rarement à peu près pur : il est presque toujours mélangé avec divers oxydes hydratés, sesquioxyde de manganèse, peroxyde de fer, oxydes de nickel et de cuivre, avec du manganèse barytique, avec des matières terreuses, telles que le quartz, l'argile, le carbonate de chaux ; dans plusieurs localités le minéral est imprégné de substances bitumineuses. La proportion d'eau combinée que renferme le bioxyde est très-variable, de 8 à 16 pour 100, même dans les échantillons assez purs.

Manganèse barytique. — Psilomelane. — Le manganèse barytique est un minerai assez abondant. Il se présente en masses compactes ou concrétionnées, formant des amas puissants, en Thuringe, au Harz, en Saxe, dans le Cornouailles, dans le Devonshire, dans la Haute-Saône, dans l'Amérique du Nord, etc. Il est noir, ou d'un gris noirâtre, terne à la cassure, assez brillant à la surface des concrétions ; sa poussière est d'un gris presque noir ; sa densité varie de 3,70 à 4,328. Il est peu attaquable par l'acide azotique, mais l'acide chlorhydrique concentré le dissout aisément avec dégagement de chlore.

La composition de ce minerai est très-variable dans les différents gisements, et même dans les diverses parties d'un même gîte : il contient du peroxyde et souvent du sesquioxyde de manganèse hydratés, combinés avec une proportion de baryte qui varie depuis 1 à 2 pour 100 jusqu'à 16 et 17 pour 100 ; il renferme presque toujours un peu de chaux, de magnésie, de peroxyde de fer, d'oxyde de nickel, parfois de la potasse et de la soude ; il est irrégulièrement mélangé avec des gangues terreuses, argile, sulfate de baryte, carbonate de chaux, dolomie, etc.

EXEMPLES NUMÉRIQUES DE LA COMPOSITION DES OXYDES DE MANGANÈSE.

Nous ne citerons qu'un petit nombre d'exemples de la composition des oxydes de manganèse ; les cristaux sont généralement assez purs, et leur nature se reconnaît assez facilement à leur

forme et à leurs caractères extérieurs : les minerais concrétionnés, compactes ou terreux, présentent au contraire des variations trop grandes pour qu'il soit possible de faire connaître, par des exemples, la composition moyenne des minerais extraits dans les différentes localités.

	OXYDE ROUGE.		SESQUIOXYDE.		
	Ihlefeld.	Ilmenau.	Eglersburg.	Ile d'Elbe.	Ihlefeld.
Oxyde rouge de manganèse.	98,10....	99,49....	93,50....	88,40....	87,44
Oxygène.....	»	»	3,29....	3,09....	3,06
Baryte.....	0,10....	0,15....	2,26....	1,03....	»
Peroxyde de fer.....	»	»	»	4,75....	»
Silice.....	»	»	»	0,75....	»
Eau.....	0,20....	»	0,95....	2,08....	9,50
	98,40	99,64	100,00	100,10	100,00

Les échantillons d'*Ihlefeld*, d'*Ilmenau* et d'*Eglersburg*, soumis à l'analyse, sont nettement cristallisés; les nombres cités dans le tableau précédent se rapportent assez exactement aux formules théoriques de l'oxyde rouge, et du sesquioxyde anhydre et hydraté. Le minerai de l'île d'Elbe est en cristaux imparfaits, qui renferment certainement une partie du sesquioxyde de manganèse à l'état d'hydrate.

	BIOXYDE ANHYDRE ET HYDRATÉ.					
	Ilmenau.	Ihlefeld.	Eglersburg.	Saarbrück.	Vicdessos.	Mayenne.
Oxyde rouge de manganèse.	84,00	85,62	86,05	82,30	74,00	67,57
Oxygène.....	11,60	11,60	11,78	11,50	6,70	8,23
Peroxyde de fer.....	1,30	»	»	1,00	2,25	6,00
Baryte.....	1,20	0,66	0,53	»	»	»
Chaux.....	0,30	»	»	»	»	»
Silice et argile.....	1,10	0,55	0,51	4,00	3,75	3,00
Eau.....	0,80	1,57	1,13	1,20	13,30	15,20
	100,30	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00

Les minerais de *Vicdessos* et de la Mayenne renferment une proportion assez forte de sesquioxyde hydraté; pour que tout le manganèse fût à l'état de bioxyde, il faudrait 10,36 et 9,45 d'oxygène : le mélange du sesquioxyde et du bioxyde dans les minerais hydratés a été constaté dans presque tous les gisements.

	MANGANÈSE BARYTIQUE.			
	Schneeberg.	Herhausen.	Romanèche.	Heidelberg.
Oxyde rouge de manganèse.....	69,80	81,36	70,97	75,26
Oxygène.....	7,36	9,18	7,26	10,06
Baryte.....	16,36	traces.	16,69	8,08
Chaux.....	»	0,38	»	0,60
Magnésie.....	»	»	»	0,21
Alcalis.....	»	3,36	»	2,62
Peroxyde de fer et alumine.....	»	1,43	»	»
Silice.....	0,26	0,53	0,95	0,90
Oxydes de cuivre, nickel, cobalt.....	»	0,96	»	0,84
Eau.....	6,22	3,32	4,13	1,43
	100,00	100,52	100,00	100,00

On voit d'après ces nombres que le minéral désigné par les minéralogistes sous le nom de *psilomelane*, ou manganèse barytique, n'a pas une composition déterminée ; il renferme des mélanges irréguliers de bioxyde et de sesquioxyde de manganèse, hydratés ou combinés avec la baryte, la chaux, la magnésie, des oxydes métalliques et les alcalis.

ANALYSE. — ESSAI COMMERCIAL.

L'examen des oxydes de manganèse doit être fait un peu différemment lorsqu'il s'agit d'un échantillon cristallisé ou présentant des caractères minéralogiques bien nets, dont on désire déterminer rigoureusement la composition, et lorsqu'on cherche seulement à évaluer la valeur commerciale d'un minerai.

Dans le premier cas, il faut séparer et doser exactement tous les corps contenus dans les cristaux, constater l'état d'oxydation du manganèse.

Dans le second cas, les opérations qu'il convient de faire au laboratoire dépendent de l'usage auquel le minerai est destiné : par exemple, s'il doit servir dans une verrerie, il importe de constater la nature des corps contenus, d'évaluer approximativement leur proportion ; l'état d'oxydation du manganèse n'a qu'une importance secondaire. Dans les fabriques de produits chimiques les minerais de manganèse sont employés principalement pour la préparation du chlore, et quelquefois pour celle de l'oxygène ; la question principale est la détermination de la quantité de chlore ou d'oxygène qui peut être obtenue par un certain poids de minerai ; l'analyse elle-même n'offre qu'un intérêt secondaire.

Pour faire comprendre de quelle manière il convient de procéder dans chaque cas particulier, il nous suffira de décrire le mode d'analyse d'un minerai, la détermination du degré d'oxydation du manganèse, et l'évaluation du titre commercial.

Analyse. — L'examen minéralogique de l'échantillon fait reconnaître assez facilement la nature du minerai et celle des gangues terreuses ; il est généralement inutile de faire précéder par des recherches qualitatives l'analyse proprement dite.

Supposons que l'échantillon proposé soit un oxyde hydraté à gangue de calcaire et d'argile ; il faut chercher l'eau, les oxydes

presque à froid pendant un temps beaucoup moins long. Lorsque l'attaque paraît être terminée, on étend d'eau et on filtre; on pèse, après calcination, l'argile qui est restée insoluble; on vérifie si elle contient du quartz ou du sulfate de baryte.

Dans la liqueur chlorhydrique, étendue d'eau, on fait arriver un courant d'hydrogène sulfuré, on sépare le précipité de sulfure de cuivre, s'il se produit en quantité appréciable. Dans la plupart des cas l'hydrogène sulfuré donne seulement un dépôt de soufre, produit par la décomposition partielle du réactif; les oxydes de cuivre, de nickel et de cobalt, sont en quantité trop faible pour qu'il y ait lieu d'en tenir compte dans l'opération dont nous nous occupons maintenant. Après avoir constaté que le réactif ne donne pas de précipité de sulfure dans la liqueur acide, on fait arriver de nouveau un courant rapide d'hydrogène sulfuré, et on sature peu à peu par l'ammoniaque, de manière à sulfurer complétement le fer et le manganèse.

On purifie les sulfures des sels divers dont ils sont imprégnés, en les lavant d'abord par décantations avec de l'eau chargée d'un peu de sulfhydrate, en les redissolvant ensuite dans l'acide chlorhydrique, et en recommençant la précipitation par l'hydrogène sulfuré et l'ammoniaque.

Le second précipité de sulfures, lavé avec du sulfhydrate étendu, contient, avec le fer et le manganèse, un peu d'alumine provenant du minerai lui-même ou bien de la gangue argileuse; et peut-être des traces de sulfures divers, de cuivre et de cobalt. On peut négliger ces deux derniers métaux, et même la quantité très-faible de terres alcalines que l'alumine entraîne dans sa précipitation par le sulfhydrate; mais il faut tenir compte de l'alumine elle-même, car elle se trouve quelquefois en proportion appréciable.

On dissout les sulfures et l'alumine dans l'acide chlorhydrique; on chauffe jusqu'à ce que l'hydrogène sulfuré soit complétement expulsé et le soufre bien rassemblé; on sépare le soufre par filtration. On peroxyde le fer par l'action de l'acide azotique, et on sature les acides par l'ammoniaque. On fait chauffer pendant deux ou trois heures à une température voisine de 100 degrés, et on filtre; la majeure partie du manganèse se trouve dans la liqueur ammoniacale; le précipité contient l'oxyde de fer et l'alumine avec le reste du manganèse.

fermé, pour éviter autant que possible la formation des manganates; même avec cette précaution, on n'est pas certain de l'état d'oxydation du manganèse dans la matière calcinée; il est très-probable que la perte de poids constatée est trop faible.

La perte de poids comprend l'eau hygrométrique, qui ne peut pas être complétement expulsée par une dessiccation préalable; l'eau combinée avec les oxydes divers et avec l'argile; l'oxygène abandonné par les oxydes supérieurs du manganèse; et quelquefois des matières organiques, dont certains minerais sont imprégnés.

L'acide carbonique est déterminé séparément; l'oxygène perdu par les oxydes du manganèse est évalué fort exactement par les procédés que nous indiquerons bientôt; on peut donc calculer approximativement l'eau, ou bien l'eau et les matières organiques; il n'y a d'incertitude pour le nombre obtenu que dans le cas où il peut se former une proportion appréciable de manganates pendant la calcination. Cette incertitude n'a pas une véritable importance pour l'eau elle-même, mais elle en a beaucoup pour le poids réel du minerai calciné; il est en effet très-utile d'obtenir avec beaucoup d'exactitude le poids du minerai calciné, contenant certainement tout le manganèse à l'état d'oxyde rouge.

3° *Dosage du manganèse.* — Pour doser le manganèse on doit opérer sur 2 grammes, ou tout au plus sur 3 grammes de minerai. La même série d'opérations peut servir à la détermination de la baryte, de la chaux, etc., lorsque la proportion de ces corps est un peu forte; dans le cas contraire, et c'est ce qui se présente le plus fréquemment, le dosage des terres alcalines doit être fait dans d'autres opérations, dans lesquelles on attaque des poids beaucoup plus forts de minerai. Occupons-nous donc seulement du dosage du manganèse.

On attaque le minerai par l'acide chlorhydrique un peu concentré; la concentration de l'acide est nécessaire, parce que les oxydes de manganèse résistent longtemps à l'acide étendu. En chauffant longtemps avec de l'acide faible on parviendrait bien à dissoudre tout le manganèse, mais il y aurait perte appréciable par suite de la volatilisation du chlorure, ou de son entraînement par les vapeurs d'eau et d'acide. De plus, l'argile est aussi bien attaquée par cette action prolongée de l'acide faible, à une température voisine de 100 degrés, que par l'acide concentré agissant

grande pour qu'on la sépare des oxydes de fer et de manganèse; à cet égard la pesée directe de l'alumine, insoluble dans l'acide chlorhydrique très-étendu et froid après la réduction par l'hydrogène, donne l'indication la plus certaine.

La liqueur acide contient le fer et le manganèse à l'état de protoxydes; on fait arriver dans cette liqueur un peu de chlore, dans le but de peroxyder le fer, puis on chauffe doucement pour chasser le chlore en excès; on laisse refroidir, on étend de beaucoup d'eau, et on fait la séparation des deux oxydes par le carbonate de chaux naturel, bien pur, ou du moins parfaitement exempt de fer et de manganèse. Nous insisterons dans le chapitre suivant sur les difficultés que présente cette séparation, nous donnerons maintenant seulement les indications indispensables à la conduite des opérations.

Le carbonate de chaux, réduit en poudre fine, est ajouté peu à peu dans la liqueur acide jusqu'à saturation de l'acide libre, c'est-à-dire jusqu'à ce qu'il ne se produise plus d'effervescence; le liquide doit être resté à la température ordinaire. On ajoute alors, et d'une seule fois, un grand excès de carbonate de chaux; on agite vivement pendant quelques minutes, on bouche la fiole, et on la laisse en repos pendant un jour entier. Le fer est entièrement précipité à l'état de peroxyde, partiellement combiné avec la chaux; le manganèse reste à peu près en totalité dissous, pourvu que la liqueur ne se soit échauffée à aucun moment, et que le contact de l'air ait été complétement évité. On reçoit sur un filtre le peroxyde de fer, mélangé avec le carbonate de chaux, et on la lave longtemps avec de l'eau froide.

On procède ensuite à la séparation de la chaux d'avec les deux oxydes. On sèche le filtre, on sépare la matière du papier, on brûle ce dernier; on dissout ensuite le fer et la chaux dans l'acide chlorhydrique. Cette liqueur acide et celle qui contient le manganèse sont traitées de la même manière; on précipite le fer et le manganèse à l'état de sulfures, en faisant arriver un courant d'hydrogène sulfuré, et en saturant ensuite peu à peu par l'ammoniaque. On lave les sulfures par décantations avec de l'eau chargée de sulfhydrate; on purifie les sulfures, qui sont fortement imprégnés de chlorure de calcium, par plusieurs dissolutions dans l'acide chlorhydrique, en effectuant chaque fois la précipitation par l'hydrogène sulfuré et par l'ammoniaque.

La purification du sulfure de fer est obtenue bien plus aisément que celle du sulfure de manganèse, parce que ce dernier est en quantité plus grande, et parce qu'il est beaucoup plus gélatineux. Lorsqu'on a obtenu du sulfure de fer exempt de chlorure de calcium, on transforme le sulfure en peroxyde, on pèse ce dernier après calcination. Le sulfure de manganèse est réuni avec le sulfure qui a été obtenu dans le commencement de l'analyse, et qui a été conservé dans le sulfhydrate; on reçoit sur un filtre, on sèche, on calcine, on grille sous le moufle; on pèse le manganèse à l'état d'oxyde rouge : on vérifie ensuite le dosage en ramenant l'oxyde rouge à l'état de protoxyde par l'action de l'hydrogène, sec et pur, au rouge.

Les deux nombres ne sont pas toujours concordants, à cause de la silice que contient la première liqueur chlorhydrique; elle se partage entre l'alumine et les oxydes métalliques, dans des proportions très-variables suivant la manière dont les opérations sont conduites. Il faut en tenir compte, mais seulement pour éviter les faibles erreurs auxquelles sa présence peut donner lieu; il est tout à fait impossible d'évaluer cette petite quantité de silice.

Pour le manganèse, la discordance entre les poids de l'oxyde rouge et du protoxyde peut être attribuée, lorsqu'elle est faible, à la silice; on le vérifie très-aisément par les opérations suivantes : on traite le protoxyde de manganèse par l'acide azotique, on évapore à sec, on reprend par l'acide chlorhydrique concentré; la silice reste seule indissoute.

4° *Dosage de la chaux et de la baryte.* — Le poids du minerai sur lequel il convient d'opérer dépend de la proportion de ces deux terres. Supposons, pour fixer les idées, que le minerai proposé contienne au plus quelques centièmes de chaux et de baryte. On attaque 10 grammes du minéral par l'acide chlorhydrique, on étend de beaucoup d'eau, et on précipite le fer et le manganèse à l'état de sulfures par l'hydrogène sulfuré et par l'ammoniaque. Le précipité occupant un volume considérable, on ne peut pas songer à le laver par décantations; on le laisse se rassembler par un repos prolongé, on décante le plus possible de la liqueur claire; on redissout les sulfures par l'acide chlorhydrique, et on recommence la précipitation par l'hydrogène sulfuré et l'ammoniaque.

Le second précipité, lavé une seule fois par décantation, avec de l'eau chargée de sulfhydrate, est séparé par filtration; il retient

grande pour qu'on la sépare des oxydes de fer et de manganèse; à cet égard la pesée directe de l'alumine, insoluble dans l'acide chlorhydrique très-étendu et froid après la réduction par l'hydrogène, donne l'indication la plus certaine.

La liqueur acide contient le fer et le manganèse à l'état de protoxydes; on fait arriver dans cette liqueur un peu de chlore, dans le but de peroxyder le fer, puis on chauffe doucement pour chasser le chlore en excès; on laisse refroidir, on étend de beaucoup d'eau, et on fait la séparation des deux oxydes par le carbonate de chaux naturel, bien pur, ou du moins parfaitement exempt de fer et de manganèse. Nous insisterons dans le chapitre suivant sur les difficultés que présente cette séparation, nous donnerons maintenant seulement les indications indispensables à la conduite des opérations.

Le carbonate de chaux, réduit en poudre fine, est ajouté peu à peu dans la liqueur acide jusqu'à saturation de l'acide libre, c'est-à-dire jusqu'à ce qu'il ne se produise plus d'effervescence; le liquide doit être resté à la température ordinaire. On ajoute alors, et d'une seule fois, un grand excès de carbonate de chaux; on agite vivement pendant quelques minutes, on bouche la fiole, et on la laisse en repos pendant un jour entier. Le fer est entièrement précipité à l'état de peroxyde, partiellement combiné avec la chaux; le manganèse reste à peu près en totalité dissous, pourvu que la liqueur ne se soit échauffée à aucun moment, et que le contact de l'air ait été complétement évité. On reçoit sur un filtre le peroxyde de fer, mélangé avec le carbonate de chaux, et on la lave longtemps avec de l'eau froide.

On procède ensuite à la séparation de la chaux d'avec les deux oxydes. On sèche le filtre, on sépare la matière du papier, on brûle ce dernier; on dissout ensuite le fer et la chaux dans l'acide chlorhydrique. Cette liqueur acide et celle qui contient le manganèse sont traitées de la même manière; on précipite le fer et le manganèse à l'état de sulfures, en faisant arriver un courant d'hydrogène sulfuré, et en saturant ensuite peu à peu par l'ammoniaque. On lave les sulfures par décantations avec de l'eau chargée de sulfhydrate; on purifie les sulfures, qui sont fortement imprégnés de chlorure de calcium, par plusieurs dissolutions dans l'acide chlorhydrique, en effectuant chaque fois la précipitation par l'hydrogène sulfuré et par l'ammoniaque.

dans la partie de l'analyse qui est consacrée au dosage du manganèse. Il est inutile de tenir compte de la présence de la chaux pour la précipitation de la baryte; le sulfate de baryte ne retient qu'une proportion négligeable de sulfate de chaux. Au contraire, pour cette dernière base, il est indispensable d'avoir égard au sulfate de chaux qui est entraîné par le sulfate de baryte. Lorsqu'on a obtenu la liqueur acidulée par l'acide chlorhydrique renfermant les deux terres alcalines, on précipite la baryte par l'acide sulfurique; on sépare le précipité, on le dessèche à 150 ou 160 degrés, et on le traite par l'acide chlorhydrique étendu ; on parvient alors, par des lavages un peu prolongés, à enlever au sulfate de baryte à peu près la totalité du sulfate de chaux.

On opère ensuite comme nous l'avons indiqué précédemment ; on concentre toutes les liqueurs acides qui contiennent la chaux et on y ajoute de l'ammoniaque et de l'oxalate ; la chaux doit toujours être pesée à l'état de sulfate.

5° *Recherche des alcalis.* — La recherche des alcalis est longue et difficile ; aussi n'a-t-elle été faite jusqu'à présent que pour un très-petit nombre d'échantillons. On peut adopter la marche suivante :

On attaque un poids considérable de minerai, de 15 à 20 grammes, par l'acide azotique concentré ; on laisse l'acide agir pendant au moins douze heures à la température de 60 degrés environ ; le manganèse est partiellement dissous, les alcalis, la baryte et la chaux sont certainement à l'état d'azotates. On évapore à sec, on chauffe durant quelques heures le résidu à 100 degrés, et on traite par l'eau bouillante ; en prolongeant le lavage de la matière indissoute, on parvient à obtenir en dissolution la majeure partie, sinon la totalité des alcalis. Il est prudent de traiter encore une fois la matière indissoute par l'acide azotique, d'évaporer à sec, et de reprendre par l'eau.

La dissolution ainsi obtenue ne contient pas d'autre acide que l'acide azotique ; elle renferme, avec les alcalis, une partie seulement de la chaux, de la baryte et des oxydes métalliques. Presque tout le manganèse, la majeure partie de l'oxyde de fer restent indissous.

On évapore à sec la dissolution ; on chauffe le résidu jusque vers 160 degrés, tant qu'il se dégage des vapeurs rutilantes, en couvrant la capsule avec une feuille de platine, afin d'éviter le

encore un peu des chlorures de barium et de calcium, mais on ne doit pas chercher à obtenir une séparation plus exacte. Les opérations que nous venons d'indiquer donnent déjà un volume considérable de liqueurs contenant les terres alcalines ; la précipitation de ces bases serait impraticable si on traitait encore une fois les sulfures métalliques, soit par lavages prolongés avec de l'eau chargée de sulfhydrate, soit par dissolution et précipitation. Nous ferons d'ailleurs observer que ces opérations enlèveraient aux sulfures métalliques la petite quantité de chlorures alcalins-terreux qu'ils retiennent encore par adhérence, mais qu'elles ne sépareraient pas de l'alumine la totalité de la chaux et de la baryte, avec lesquelles elle se combine en se précipitant avec les sulfures.

Pour doser les terres alcalines, il convient de décomposer d'abord par l'acide chlorhydrique étendu le sulfhydrate des liqueurs ammoniacales, en évitant avec soin de mettre un excès d'acide. On chauffe à 25 ou 30 degrés pour chasser l'hydrogène sulfuré ; on attend que le liquide se soit tout à fait éclairci. On recueille le précipité sur un filtre ; il contient souvent un peu de sulfure de nickel, et la recherche du métal peut se faire sur ce précipité ; il vaut mieux cependant opérer sur un poids de minerai plus considérable, et n'examiner que qualitativement le soufre obtenu par l'action de l'acide chlorhydrique ; lorsque le soufre ne renferme pas trace de nickel, on peut admettre que le minerai lui-même n'en contient pas une quantité appréciable.

Dans la liqueur acidulée par l'acide chorhydrique on verse quelques gouttes d'acide sulfurique ; on laisse en repos pendant vingt-quatre heures au moins ; s'il se forme un précipité, on le recueille sur un filtre, on calcine et on pèse ; on peut admettre que la matière calcinée est du sulfate de baryte, et calculer, d'après son poids, la proportion de la baryte.

Il faut ensuite concentrer les liqueurs par évaporation, précipiter la chaux par l'oxalate d'ammoniaque, et la peser à l'état de sulfate. On cherche enfin à reconnaître si la dernière liqueur renferme de la magnésie ; cette base, lorsqu'elle existe en quantité notable, est pesée à l'état de phosphate.

Observation.— Lorsqu'il s'agit d'un minerai contenant beaucoup de baryte et très-peu de chaux, on doit encore opérer de la même manière et sur un poids tout aussi fort, mais on cherche seulement à doser la chaux ; la détermination de la baryte est faite

dans la partie de l'analyse qui est consacrée au dosage du manganèse. Il est inutile de tenir compte de la présence de la chaux pour la précipitation de la baryte; le sulfate de baryte ne retient qu'une proportion négligeable de sulfate de chaux. Au contraire, pour cette dernière base, il est indispensable d'avoir égard au sulfate de chaux qui est entraîné par le sulfate de baryte. Lorsqu'on a obtenu la liqueur acidulée par l'acide chlorhydrique renfermant les deux terres alcalines, on précipite la baryte par l'acide sulfurique; on sépare le précipité, on le dessèche à 150 ou 160 degrés, et on le traite par l'acide chlorhydrique étendu ; on parvient alors, par des lavages un peu prolongés, à enlever au sulfate de baryte à peu près la totalité du sulfate de chaux.

On opère ensuite comme nous l'avons indiqué précédemment ; on concentre toutes les liqueurs acides qui contiennent la chaux et on y ajoute de l'ammoniaque et de l'oxalate ; la chaux doit toujours être pesée à l'état de sulfate.

5° *Recherche des alcalis.* — La recherche des alcalis est longue et difficile ; aussi n'a-t-elle été faite jusqu'à présent que pour un très-petit nombre d'échantillons. On peut adopter la marche suivante :

On attaque un poids considérable de minerai, de 15 à 20 grammes, par l'acide azotique concentré ; on laisse l'acide agir pendant au moins douze heures à la température de 60 degrés environ ; le manganèse est partiellement dissous, les alcalis, la baryte et la chaux sont certainement à l'état d'azotates. On évapore à sec, on chauffe durant quelques heures le résidu à 100 degrés, et on traite par l'eau bouillante ; en prolongeant le lavage de la matière indissoute, on parvient à obtenir en dissolution la majeure partie, sinon la totalité des alcalis. Il est prudent de traiter encore une fois la matière indissoute par l'acide azotique, d'évaporer à sec, et de reprendre par l'eau.

La dissolution ainsi obtenue ne contient pas d'autre acide que l'acide azotique ; elle renferme, avec les alcalis, une partie seulement de la chaux, de la baryte et des oxydes métalliques. Presque tout le manganèse, la majeure partie de l'oxyde de fer restent indissous.

On évapore à sec la dissolution ; on chauffe le résidu jusque vers 160 degrés, tant qu'il se dégage des vapeurs rutilantes, en couvrant la capsule avec une feuille de platine, afin d'éviter le

facile accès de l'air atmosphérique ; on laisse refroidir et on fait chauffer pendant vingt-quatre heures, à peu près à 100 degrés, dans une dissolution saturée d'azotate d'ammoniaque. La nouvelle dissolution contient seulement les alcalis et les terres alcalines ; on l'évapore à siccité ; on chauffe lentement le résidu, de manière à décomposer sans projections l'azotate d'ammoniaque. On traite ensuite les azotates par l'acide oxalique ; lorsqu'on a transformé les azotates en oxalates, on calcine au rouge ; on reprend par l'eau après refroidissement. La liqueur ne contient plus que les carbonates alcalins ; on procède à la séparation des alcalis et à leur dosage par les méthodes que nous avons fait connaître dans notre seconde partie.

6° *Recherche du cuivre, du cobalt et du nickel.* — Dans les diverses séries d'opérations que nous venons d'exposer, on s'aperçoit aisément de la présence du cuivre et du nickel ; on reconnaît même approximativement leur proportion ; on sait, par conséquent, s'il y a lieu de procéder à leur recherche, et sur quel poids de minerai il convient d'opérer.

Quant au cobalt, on doit soupçonner sa présence dès qu'on a constaté celle du nickel.

On commence les opérations à peu près comme nous venons de l'indiquer pour le dosage des alcalis ; on attaque le minerai par l'acide azotique, on évapore à sec, et on traite le résidu par de l'eau très-légèrement acidulée par l'acide azotique. On répète ce traitement deux ou trois fois, suivant qu'on a opéré sur un poids plus considérable ; on lave à l'eau bouillante la partie insoluble. La liqueur acidulée ainsi obtenue renferme les oxydes de cuivre, de cobalt, de nickel, les terres alcalines, les alcalis et seulement une petite partie des oxydes de fer et de manganèse. On l'évapore à sec ; on chauffe le résidu à 160 degrés, jusqu'à décomposition complète des azotates de fer et de manganèse ; on fait ensuite chauffer le résidu jusqu'à 100 degrés dans une dissolution saturée d'azotate d'ammoniaque. Les oxydes de fer et de manganèse restent indissous ; on les sépare par filtration et on les lave avec de l'eau bouillante.

On arrive ainsi, sans trop de difficultés, à obtenir les oxydes qu'il s'agit de doser dans une liqueur moyennement étendue et ne contenant plus d'oxydes de fer et de manganèse. On ajoute à cette liqueur un assez grand excès d'ammoniaque ; on la rend

ensuite très-légèrement acide avec de l'acide acétique ; on étend de beaucoup d'eau, et on fait arriver un courant rapide d'hydrogène sulfuré ; on laisse le gaz agir pendant vingt-quatre heures. Après ce temps, les trois métaux, cuivre, cobalt, nickel, sont précipités en totalité à l'état de sulfures ; les terres alcalines et les alcalis restent indissous. On lave les sulfures par décantation, avec de l'eau acidulée avec de l'acide acétique, et chargée d'hydrogène sulfuré, et ensuite avec un peu d'eau pure. Nous exposerons dans les chapitres suivants les procédés de séparation et de dosage du cuivre, du cobalt et du nickel ; nous indiquerons ici seulement la marche qu'il convient de suivre.

Les sulfures sont traités par l'acide chlorhydrique concentré ; lorsque les sulfures de cobalt et de nickel sont dissous, ce qui a lieu certainement après deux ou trois heures d'action de l'acide à la température de 50 à 60 degrés, on étend d'eau et on fait arriver un peu d'hydrogène sulfuré, dans le but de faire repasser à l'état de sulfure la petite quantité de cuivre que l'acide chlorhydrique dissout toujours avec le cobalt et le nickel. Si la liqueur est suffisamment acide, le cobalt et le nickel ne sont pas précipités. On pèse le cuivre à l'état de sulfure Cu^2S, en calcinant au rouge sombre, dans un creuset de porcelaine taré, le sulfure obtenu par voie humide.

On chauffe la liqueur chlorhydrique, qui renferme le cobalt et le nickel, pour expulser l'hydrogène sulfuré et pour forcer le soufre à se rassembler ; on sépare le soufre par filtration ; on ajoute à la liqueur filtrée un excès de potasse, et on fait arriver du chlore, de manière à transformer en peroxydes les deux protoxydes précipités par la potasse. On lave les peroxydes à l'eau bouillante, on les reçoit sur un filtre pesé ; on sèche à 100 degrés et on pèse de nouveau. L'augmentation de poids du filtre donne la somme des deux sesquioxydes hydratés. La séparation des deux métaux étant fort peu exacte, et ne présentant pas d'ailleurs, dans le cas des minerais de manganèse, un bien grand intérêt, on se borne à constater si les deux métaux existent ensemble, et lequel des deux est en proportion dominante.

Remarque. — On voit, d'après les explications précédentes, combien est longue l'analyse d'un minerai de manganèse un peu complexe ; les résultats obtenus ne sont pas tous très-exacts,

principalement lorsque la gangue est argileuse et lorsque le minerai contient de très-faibles proportions de terres alcalines. Pour les minerais qui sont imprégnés de matières bitumineuses, on n'a aucun moyen d'apprécier la proportion de ces substances organiques, et de plus leur présence peut fausser notablement la détermination de l'acide carbonique.

Les résultats des divers dosages étant obtenus, il faut les discuter, chercher à reconnaître à quel état chimique se trouvent la baryte, la chaux, la magnésie, les alcalis ; là encore on est souvent fort embarrassé. Ainsi, par exemple, pour affirmer que la chaux se trouve entièrement à l'état de carbonate de chaux, il faut :

1° Qu'il y ait à peu près concordance entre les nombres obtenus pour l'acide carbonique et pour la chaux ;

2° Que la présence du carbonate de chaux soit démontrée par l'examen minéralogique ;

3° Que la vivacité de l'effervescence qui se produit quand on traite le minerai par un acide indique l'absence de tout autre carbonate.

En présence de ces difficultés, on porte ordinairement au tableau de l'analyse les nombres obtenus dans les diverses séries d'opérations, sans chercher à interpréter les résultats. Le manganèse est compté presque toujours comme oxyde rouge ; on écrit au-dessous l'oxygène en excès, lequel est déterminé par les méthodes que nous allons exposer. Ces deux nombres permettent de calculer avec une approximation suffisante la nature et la proportion des oxydes du manganèse que renferme le minerai proposé.

Etat d'oxydation du manganèse. — Plusieurs procédés ont été proposés pour déterminer l'état d'oxydation du manganèse ; nous décrirons seulement deux d'entre eux qui nous paraissent être d'une application assez rapide : ils sont susceptibles de donner une approximation suffisante pour des minerais qui ne sont pas imprégnés de matières bitumineuses.

L'un d'eux a pour point de départ l'action exercée par l'acide sulfurique un peu étendu, et par l'acide oxalique, sur les oxydes de manganèse qui renferment plus d'oxygène que le protoxyde ; dans l'autre, on utilise le dégagement de chlore qui est produit

par l'action de l'acide chlorhydrique, et la transformation presque instantanée en acide sulfurique que l'acide sulfureux en dissolution éprouve en présence du chlore.

Premier procédé. — Lorsqu'on fait chauffer à une température convenable, au-dessous de 100 degrés, un oxyde de manganèse supérieur au protoxyde, en présence de l'acide sulfurique étendu, de l'acide oxalique ou d'un oxalate alcalin, l'oxyde métallique est entièrement amené à l'état de protoxyde, avec plus ou moins de rapidité, suivant le degré de porphyrisation, suivant la concentration de l'acide sulfurique et l'élévation de la température. La réduction lente est produite par l'acide oxalique qui passe à l'état d'acide carbonique.

L'évaluation de l'acide carbonique produit peut donc servir à calculer l'oxygène cédé par l'oxyde de manganèse. L'exactitude du résultat dépend principalement :

1° De l'approximation qui peut être obtenue dans l'évaluation de l'acide carbonique ;

2° De l'habitude que possède l'opérateur de ce genre d'expériences.

Il faut, en effet, non-seulement évaluer très-exactement l'acide carbonique, mais en outre éviter que l'acide sulfurique produise, lui seul, sous l'influence de la chaleur, la décomposition de l'acide oxalique. Une longue habitude peut seule indiquer dans quelles limites de température, et de concentration de l'acide sulfurique, l'acide carbonique est exclusivement produit par l'oxygène de l'oxyde de manganèse, et se dégage avec une rapidité convenable.

Calcul de l'oxygène. — Le point de départ pour le calcul de l'oxygène est le suivant : la quantité d'acide oxalique représentée par la formule C^2O^3 absorbe, pour sa transformation totale en acide carbonique, 100 grammes d'oxygène, en produisant 550 grammes d'acide carbonique.

Par conséquent, 100 d'acide carbonique répondent à 18,18 d'oxygène cédé par l'oxyde de manganèse, c'est-à-dire contenu dans l'oxyde en sus de celui que renferme le protoxyde.

100 d'acide carbonique produit dans l'expérience correspondent à :

99,09 de bioxyde de manganèse.
260,90 d'oxyde rouge de manganèse.

Ces derniers nombres trouvent leur application dans quelques cas spéciaux, lorsqu'on sait d'avance que la substance mise en expérience contient le manganèse en totalité à l'état de bioxyde ou bien à l'état d'oxyde rouge. L'évaluation de l'acide carbonique permet alors de calculer la proportion des deux oxydes.

Expérience. — L'évaluation de l'acide carbonique peut être faite à l'aide de l'appareil que nous avons décrit dans notre premier volume (Pl. I, fig. 4). Dans le ballon A on met 2 grammes du minerai proposé, parfaitement porphyrisé, de 6 à 7 grammes d'oxalate de potasse, et de l'eau jusqu'à la moitié du ballon ; le réservoir *a* et le ballon B contiennent de l'acide sulfurique concentré.

L'appareil étant monté, on en prend la tare exacte sur une balance de précision. En enlevant le bouchon du réservoir *a*, on fait couler peu à peu l'acide sulfurique dans le ballon ; le liquide contenu s'échauffe d'une manière très-notable, la réaction commence presque immédiatement, et l'acide carbonique se dégage.

On active et on règle à peu près à volonté la réaction en faisant couler l'acide du réservoir avec plus ou moins de rapidité et en chauffant le ballon. Il faut conduire l'expérience assez lentement pour que l'acide carbonique traverse bulle à bulle l'acide sulfurique du ballon B, et à une température assez éloignée de 100 degrés pour qu'on n'ait pas à craindre l'action directe de l'acide sulfurique sur l'acide oxalique.

On reconnaît assez aisément que les réactions sont terminées, d'abord à la cessation de l'effervescence qui est due au dégagement de l'acide carbonique, ensuite à la décoloration de l'oxyde de manganèse.

On aspire alors par le tube *c*, et on fait passer dans l'appareil une certaine quantité d'air, afin d'expulser complétement l'acide carbonique ; on laisse refroidir et on porte sur la balance. La diminution de poids est comptée comme acide carbonique.

Observation. — Cette méthode est assez rarement employée, en raison de l'incertitude dans laquelle on se trouve toujours relativement à l'action de l'acide sulfurique sur l'acide oxalique ; pendant l'expérience, on n'est averti par aucun caractère des réactions qui ont lieu dans le ballon. On préfère généralement appliquer le second procédé, qui exige aussi beaucoup d'habileté

de la part de l'opérateur, mais qui du moins n'expose pas à la même incertitude.

Second procédé. — On traite un poids déterminé, ordinairement 1 gramme du minerai porphyrisé, par l'acide chlorhydrique concentré, d'abord à froid, ensuite en chauffant très-doucement jusqu'à ce que l'attaque soit complète et le manganèse amené en totalité à l'état de protochlorure.

On conduit le chlore qui est produit dans une grande fiole contenant une dissolution très-étendue de chlorure de barium, légèrement acidulée par l'acide chlorhydrique, dans laquelle on fait arriver en même temps un courant d'acide sulfureux. On prend toutes les précautions nécessaires, d'un côté, pour que le chlore, arrivant avec lenteur, soit complétement absorbé et utilisé à la transformation de l'acide sulfureux en acide sulfurique, et d'un autre côté, pour qu'il n'y ait pas contact de l'air avec le liquide contenu dans la fiole, pour que le courant d'acide sulfureux ne contienne pas la plus faible trace d'acide sulfurique.

L'acide sulfurique, à mesure qu'il est produit par l'action oxydante du chlore, décompose le chlorure de barium, et forme du sulfate de baryte insoluble. Lorsque le chlore a cessé de se dégager, on chauffe rapidement à l'ébullition la liqueur chlorhydrique, en évitant encore le contact de l'air, jusqu'à ce que tout l'acide sulfureux ait été chassé. Le sulfate de baryte est reçu sur un filtre, lavé à l'eau bouillante, séché, calciné et pesé. Son poids permet de calculer avec beaucoup d'exactitude le chlore qui s'est dégagé sous l'action de l'acide chlorhydrique, et par conséquent aussi l'oxygène que renferme le minerai proposé en sus de l'oxygène du protoxyde de manganèse.

Le point de départ du calcul est le suivant : 443^{gr},28 de chlore, répondant à 100 grammes d'oxygène, produisent la transformation en acide sulfurique de 400^{gr},75 d'acide sulfureux, et donnent 1457^{gr},63 de sulfate de baryte. Donc, 100 de sulfate de baryte correspondent à 30,41 de chlore et à 6,86 d'oxygène (en plus de celui que renferme le protoxyde). Si donc on a trouvé dans l'analyse un poids p d'oxyde rouge de manganèse pour 1 de minerai, et ensuite un poids p' de sulfate de baryte dans l'expérience par l'acide sulfureux, faite sur 1 gramme du même minerai, l'oxygène contenu dans 1 de minerai en plus de celui qui a été pesé dans Calcul.

le dosage du manganèse à l'état d'oxyde rouge, est donné par la différence :

$$6,86 \frac{p'}{100} - 6,96 \frac{p}{100}.$$

Dans certains cas spéciaux, on fait l'expérience dont nous nous occupons maintenant sur des oxydes de composition déterminée, sur le bioxyde ou sur l'oxyde rouge mélangés de peroxyde de fer ; le poids p' de sulfate de baryte, qu'on obtient en opérant sur 1 gramme de matière, permet de calculer la proportion de l'oxyde de manganèse contenu dans la matière proposée.

545 grammes de bioxyde donnent.....	1457gr,63	de sulfate de baryte.
Et 1435 grammes d'oxyde rouge.....	1457gr,63	—

Il en résulte que 100 de sulfate de baryte obtenu correspondent à :

37,39 de bioxyde de manganèse,
Et à 98,45 d'oxyde rouge.

En multipliant ces deux nombres par le rapport $\frac{p'}{100}$, on obtient la proportion des deux oxydes.

Expérience. — Nous indiquerons brièvement les précautions les plus importantes qu'il faut prendre pour réussir dans cette expérience. La dissolution chlorhydrique très-étendue de chlorure de barium est placée dans une grande fiole, d'environ 3 litres de capacité ; on chauffe pendant quelques minutes à l'ébullition, dans le but d'expulser l'air dissous pendant le refroidissement, et ensuite, pendant toute la durée de l'expérience, on fait arriver à la surface du liquide un courant peu rapide d'acide carbonique.

Dès que la liqueur acide est revenue à la température ordinaire, on y fait arriver l'acide sulfureux ; on attend de huit à dix minutes avant de faire dégager le chlore, afin de vérifier si l'acide sulfureux ne contient pas d'acide sulfurique, et si l'on a réussi à soustraire au contact de l'air la dissolution de chlorure de barium. Il est très-commode de préparer un peu d'avance une dissolution d'acide sulfureux dans de l'eau contenant un peu d'acide chlorhydrique et de chlorure de barium ; on fait dégager le gaz en chauffant la dissolution. Il est, de plus, nécessaire de faire pas-

ser le gaz dans un flacon laveur contenant une dissolution étendue de chlorure de barium.

Le minerai, ou plus généralement la matière manganésifère proposée, réduite en poudre très-fine, ou même porphyrisée[1], est placée dans un petit ballon, pour lequel on a préparé un bouchon traversé par le tube recourbé qui doit conduire le chlore dans la dissolution chlorhydrique de la grande fiole. Lorsqu'on a constaté que cette dissolution ne se trouble pas au contact un peu prolongé de l'acide sulfureux, on verse dans le ballon de l'acide chlorhydrique pur et concentré, en quantité suffisante pour recouvrir toute la matière manganésifère; on adapte immédiatement le bouchon au col du ballon; on laisse l'acide agir à froid pendant quelques minutes; on chauffe ensuite doucement pour activer la réaction et le dégagement du chlore.

Il faut chauffer le ballon et la dissolution d'acide sulfureux de telle manière que le chlore arrive bulle à bulle dans la liqueur acide de la grande fiole, et qu'il se trouve toujours en présence d'une proportion d'acide sulfureux plus que suffisante pour l'absorber immédiatement. On doit en outre éviter un courant trop rapide d'acide sulfureux, car il pourrait en résulter des mouvements brusques dans l'atmosphère de la fiole, contact de l'acide sulfureux humide avec l'air, et par suite formation d'un peu d'acide sulfurique par une réaction indépendante de celle du chlore. Quand l'action de l'acide chlorhydrique sur l'oxyde de manganèse est terminée, on chauffe peu à peu le ballon jusqu'à l'ébullition, afin de chasser par l'acide chlorhydrique vaporisé le chlore qui se trouve dans le ballon et dans le tube.

On retire alors de la fiole les deux tubes qui ont amené le chlore et l'acide sulfureux; on porte à l'ébullition la liqueur acide contenue dans la fiole jusqu'à l'expulsion totale de l'acide sulfureux : à ce moment seulement, on cesse de faire arriver le courant d'acide carbonique. Il ne reste plus qu'à laisser le sulfate de baryte se rassembler, à le laver par décantations, à le recueillir sur un filtre, et à le peser après dessiccation et calcination.

[1] La porphyrisation est inutile pour les minerais hydratés, et même pour le bioxyde anhydre; elle est indispensable pour l'oxyde rouge et pour le sesquioxyde anhydre, pour les mélanges d'oxydes métalliques calcinés, obtenus dans les analyses. Il est essentiel que la matière mise en expérience ne contienne aucune substance capable d'absorber du chlore, aucun acide, aucun oxyde dégageant du chlore sous l'action de l'acide chlorhydrique.

le dosage du manganèse à l'état d'oxyde rouge, est donné par la différence :

$$6,86 \frac{p'}{100} - 6,96 \frac{p}{100}.$$

Dans certains cas spéciaux, on fait l'expérience dont nous nous occupons maintenant sur des oxydes de composition déterminée, sur le bioxyde ou sur l'oxyde rouge mélangés de peroxyde de fer ; le poids p' de sulfate de baryte, qu'on obtient en opérant sur 1 gramme de matière, permet de calculer la proportion de l'oxyde de manganèse contenu dans la matière proposée.

545 grammes de bioxyde donnent..... 1457gr,63 de sulfate de baryte.
Et 1435 grammes d'oxyde rouge..... 1457gr,63 —

Il en résulte que 100 de sulfate de baryte obtenu correspondent à :

37,39 de bioxyde de manganèse,
Et à 98,45 d'oxyde rouge.

En multipliant ces deux nombres par le rapport $\frac{p'}{100}$, on obtient la proportion des deux oxydes.

Expérience. — Nous indiquerons brièvement les précautions les plus importantes qu'il faut prendre pour réussir dans cette expérience. La dissolution chlorhydrique très-étendue de chlorure de barium est placée dans une grande fiole, d'environ 3 litres de capacité ; on chauffe pendant quelques minutes à l'ébullition, dans le but d'expulser l'air dissous pendant le refroidissement, et ensuite, pendant toute la durée de l'expérience, on fait arriver à la surface du liquide un courant peu rapide d'acide carbonique.

Dès que la liqueur acide est revenue à la température ordinaire, on y fait arriver l'acide sulfureux ; on attend de huit à dix minutes avant de faire dégager le chlore, afin de vérifier si l'acide sulfureux ne contient pas d'acide sulfurique, et si l'on a réussi à soustraire au contact de l'air la dissolution de chlorure de barium. Il est très-commode de préparer un peu d'avance une dissolution d'acide sulfureux dans de l'eau contenant un peu d'acide chlorhydrique et de chlorure de barium ; on fait dégager le gaz en chauffant la dissolution. Il est, de plus, nécessaire de faire pas-

ser le gaz dans un flacon laveur contenant une dissolution étendue de chlorure de barium.

Le minerai, ou plus généralement la matière manganésifère proposée, réduite en poudre très-fine, ou même porphyrisée[1], est placée dans un petit ballon, pour lequel on a préparé un bouchon traversé par le tube recourbé qui doit conduire le chlore dans la dissolution chlorhydrique de la grande fiole. Lorsqu'on a constaté que cette dissolution ne se trouble pas au contact un peu prolongé de l'acide sulfureux, on verse dans le ballon de l'acide chlorhydrique pur et concentré, en quantité suffisante pour recouvrir toute la matière manganésifère; on adapte immédiatement le bouchon au col du ballon; on laisse l'acide agir à froid pendant quelques minutes; on chauffe ensuite doucement pour activer la réaction et le dégagement du chlore.

Il faut chauffer le ballon et la dissolution d'acide sulfureux de telle manière que le chlore arrive bulle à bulle dans la liqueur acide de la grande fiole, et qu'il se trouve toujours en présence d'une proportion d'acide sulfureux plus que suffisante pour l'absorber immédiatement. On doit en outre éviter un courant trop rapide d'acide sulfureux, car il pourrait en résulter des mouvements brusques dans l'atmosphère de la fiole, contact de l'acide sulfureux humide avec l'air, et par suite formation d'un peu d'acide sulfurique par une réaction indépendante de celle du chlore. Quand l'action de l'acide chlorhydrique sur l'oxyde de manganèse est terminée, on chauffe peu à peu le ballon jusqu'à l'ébullition, afin de chasser par l'acide chlorhydrique vaporisé le chlore qui se trouve dans le ballon et dans le tube.

On retire alors de la fiole les deux tubes qui ont amené le chlore et l'acide sulfureux; on porte à l'ébullition la liqueur acide contenue dans la fiole jusqu'à l'expulsion totale de l'acide sulfureux : à ce moment seulement, on cesse de faire arriver le courant d'acide carbonique. Il ne reste plus qu'à laisser le sulfate de baryte se rassembler, à le laver par décantations, à le recueillir sur un filtre, et à le peser après dessiccation et calcination.

[1] La porphyrisation est inutile pour les minerais hydratés, et même pour le bioxyde anhydre; elle est indispensable pour l'oxyde rouge et pour le sesquioxyde anhydre, pour les mélanges d'oxydes métalliques calcinés, obtenus dans les analyses. Il est essentiel que la matière mise en expérience ne contienne aucune substance capable d'absorber du chlore, aucun acide, aucun oxyde dégageant du chlore sous l'action de l'acide chlorhydrique.

Cette expérience est terminée en peu de temps, mais elle exige une attention constante, et souvent on n'est pas certain d'avoir écarté les deux causes principales d'erreur; la perte de chlore, lorsque le dégagement de ce gaz est un peu rapide dans le commencement; la formation d'un peu d'acide sulfurique par le contact de l'air avec l'acide sulfureux. Il est donc prudent de répéter l'expérience, et de ne considérer comme bon le poids du sulfate de baryte que dans le cas où les deux expériences donnent des nombres presque identiques.

Examen des minerais de manganèse au point de vue commercial. — On détermine le plus ordinairement la valeur des minerais de manganèse, qui sont livrés au commerce, par une expérience rapide, par l'essai chlorométrique dont nous avons donné la description dans le premier volume, au chapitre du chlore. On prend pour terme de comparaison le bioxyde de manganèse parfaitement pur : c'est l'unité à laquelle on rapporte le *titre* des différents minerais.

On traite par l'acide chlorhydrique concentré $3^{gr},90$ du minerai réduit en poudre fine; ce poids est celui du bioxyde pur qui donne, sous l'action de l'acide chlorhydrique, 1 litre de chlore sec, mesuré à 0 degré et sous la pression de $0^{mm},76$. Le chlore qui se dégage est reçu dans un lait de chaux. Lorsque l'oxyde est complétement attaqué, on chauffe peu à peu à l'ébullition, pour forcer tout le chlore à passer dans la chaux; on étend le lait de chaux d'une quantité d'eau telle que le volume du liquide soit exactement de 1 litre, et on fait l'essai chlorométrique (voir t. 1, p. 447).

Ce procédé est commode lorsqu'on doit essayer un assez grand nombre de minerais, et il donne des résultats suffisamment exacts; il est, au contraire, d'une application assez compliquée dans les laboratoires d'ingénieurs, dans lesquels on doit examiner, à des intervalles irréguliers, un petit nombre d'échantillons.

On arrive bien plus rapidement, et tout aussi exactement, au résultat, en appliquant le second procédé dont nous avons parlé dans les pages précédentes : on traite 1 gramme du minerai par l'acide chlorhydrique, on fait passer le chlore dans une liqueur chlorhydrique contenant du chlorure de barium, dans laquelle on conduit en même temps de l'acide sulfureux. Le poids du sulfate de baryte obtenu permet de calculer en peu de temps le *titre* com-

mercial du minerai : il suffit pour cela de comparer le poids p' du sulfate de baryte au poids P du même composé, qu'on obtiendrait en soumettant à la même opération 1 gramme de bioxyde de manganèse pur. 545 grammes de bioxyde produiraient $1457^{gr},63$ de sulfate de baryte ; le poids P est donc égal à $2^{gr},674$. Le titre commercial est donc $\frac{p'}{2^{gr},674}$.

La détermination du titre n'est pas la seule opération à laquelle on doive soumettre le minerai : ainsi, il importe souvent d'évaluer approximativement la proportion d'acide chlorhydrique qu'il faudra employer pour obtenir une quantité déterminée de chlore ; il est presque toujours utile de connaître l'état d'oxydation du manganèse, la nature et la proportion des différents oxydes, des gangues terreuses, etc.

Évaluation de l'acide chlorhydrique. — Pour évaluer avec une approximation suffisante, et en même temps avec rapidité, la proportion d'acide chlorhydrique qu'il convient d'employer *en grand* pour la production du chlore avec un minerai donné, on doit se rapprocher autant que possible des conditions dans lesquelles l'opération est conduite dans les fabriques.

On traite 10 grammes du minerai, concassé en gros sable, par l'acide chlorhydrique qui doit servir à l'opération industrielle. On mesure exactement le volume de l'acide, et on détermine son *titre* à l'aide d'une dissolution alcaline ; on favorise l'action de l'acide sur le minerai en chauffant doucement et en suivant, pour l'élévation de la température, les règles adoptées dans la fabrique à laquelle le minerai est destiné.

Lorsque le dégagement de chlore a cessé, on lave à grande eau le résidu de la préparation du chlore, on mesure le volume total du liquide encore acide. En opérant sur une fraction de ce volume, on détermine l'acide libre qu'il contient encore, en se servant de la même liqueur alcaline, qui a été employée à la détermination du titre de l'acide chlorhydrique. La comparaison des nombres obtenus dans les deux cas, pour l'acide chlorhydrique et pour la liqueur acide provenant du lavage des résidus, permet de calculer quelle quantité d'acide a été réellement consommée (utilisée ou perdue par volatilisation) dans la préparation du chlore. Il est évident que les fabriques doivent préférer, à éga-

lité de titre commercial, les minerais qui exigent une quantité moins considérable d'acide chlorhydrique, et que, pour des titres différents, la consommation d'acide doit entrer en ligne de compte dans la comparaison de la valeur des minerais.

Il ne faut cependant pas attacher une importance trop grande aux nombres obtenus, pour la consommation de l'acide chlorhydrique, dans les expériences faites au laboratoire ; ces résultats sont bien loin d'avoir la même précision que ceux donnés par la détermination du titre des minerais. Pour ces derniers, on obtient très-exactement la proportion de chlore qui peut être produite, et dans les fabriques on arrive à un rendement peu différent lorsque les opérations sont conduites avec les soins convenables. Pour l'acide chlorhydrique, au contraire, la consommation dans les fabriques dépend de bien des conditions différentes : de la nature des minerais, c'est-à-dire du degré d'oxydation du manganèse ; de la grosseur et de la compacité des morceaux ; de la présence des oxydes étrangers, des gangues terreuses attaquables par l'acide ; des soins qu'apportent les ouvriers à la conduite des opérations. Cette dernière condition a certainement une influence considérable ; il est impossible d'en tenir compte dans les expériences faites au laboratoire, sur quelques grammes de minerai.

Analyse. — L'analyse des minerais de manganèse donne toujours aux industriels des renseignements très-utiles ; elle est indispensable pour certaines applications ; mais on ne peut consacrer à cette analyse le temps et les soins que nécessitent les opérations examinées au commencement du paragraphe. Il faut opérer plus rapidement, et se contenter des résultats les plus importants ; les opérations suivantes suffisent dans la plupart des cas :

1° *Calcination* au rouge sous le moufle, amenant le manganèse à l'état d'oxyde rouge. La perte de poids comprend l'eau, l'acide carbonique, l'oxygène perdu par le manganèse, et quelquefois les matières organiques.

Il est utile de doser séparément l'acide carbonique seulement dans un seul cas, lorsque l'effervescence qui se produit par l'action de l'acide azotique étendu paraît devoir être exclusivement attribuée à du carbonate de chaux ; la proportion de l'acide car-

bonique permet alors de calculer celle de la gangue calcaire.

On cherche à reconnaître la présence des matières organiques, bitumineuses ou autres, à la combustion plus ou moins vive qui se manifeste dans les premiers moments de la calcination au contact de l'air.

2° *Dosage du manganèse.* — On procède tout à fait comme nous l'avons indiqué précédemment, mais sans chercher à doser le fer. On attaque 3 grammes du minerai par l'acide chlorhydrique ; on pèse la gangue insoluble, quartz, argile, sulfate de baryte. Dans la liqueur chlorhydrique étendue et froide, on précipite le peroxyde de fer par le carbonate de chaux ou par le carbonate de baryte naturel ; on sépare le manganèse de la chaux ou de la baryte en le précipitant à plusieurs reprises à l'état de sulfure, par l'hydrogène sulfuré et l'ammoniaque. On pèse le manganèse à l'état d'oxyde rouge.

En comparant ces deux poids, de l'oxyde rouge et de la gangue insoluble dans l'acide chlorhydrique, au poids des matières fixes, donné par la calcination sous le moufle, on obtient par différence l'oxyde de fer, la chaux, la baryte, etc., c'est-à-dire tous les oxydes solubles dans l'acide chlorhydrique qui accompagnent l'oxyde ou les oxydes du manganèse dans le minerai.

3° *Recherches de l'oxyde de fer, des oxydes de nickel, de cobalt, de cuivre.* — Ces recherches sont quelquefois nécessaires ; par exemple, lorsque le minerai doit être employé dans les verreries, il est utile de s'assurer qu'il ne renferme pas une proportion appréciable d'oxydes colorants. Il faut alors suivre la marche que nous avons indiquée pour l'analyse complète, et prendre les mêmes précautions, bien que généralement les dosages rigoureux n'aient pas une très-grande importance.

Minerais destinés a la préparation de l'oxygène. — On prépare assez fréquemment l'oxygène, dans les fabriques et dans les laboratoires, en calcinant fortement les minerais de manganèse. On opère dans des cornues de grès de grandes dimensions ; la chaleur ne peut pas être portée au centre de la masse du minerai au degré suffisant pour amener la totalité du manganèse à l'état d'oxyde rouge ; on doit, en outre, perdre les premières parties de l'oxygène qui se dégagent, afin de chasser l'air contenu dans l'appareil. Il ne peut donc y avoir qu'une relation assez éloignée entre

le volume d'oxygène qu'on obtient dans l'expérience en grand et le volume de gaz qu'indiquerait l'examen analytique du minerai.

On peut admettre tout au plus qu'en traitant de la même manière des poids égaux de différents minerais, on obtient des quantités d'oxygène proportionnelles à celles que ces minerais devraient théoriquement donner par calcination.

Pour arriver à ces nombres théoriques, qui servent, non pas de mesure, mais seulement de termes de comparaison pour la valeur commerciale des minerais au point de vue de la préparation de l'oxygène, il faut deux séries d'expériences pour chaque minerai ;

Dans l'une, on dose le manganèse en le pesant à l'état d'oxyde rouge, soit p le poids de cet oxyde rapporté à 1 gramme de minerai ;

Dans l'autre, on traite 1 gramme par l'acide chlorhydrique, et on fait agir le chlore sur l'acide sulfureux avec les précautions exposées précédemment ; soit p' le poids du sulfate de baryte obtenu.

Le poids théorique d'oxygène que dégage la calcination au rouge est (pour 1 gramme de minerai) donné par la différence

$$6{,}86\,\frac{p'}{100} - 6{,}96\,\frac{p}{100}.$$

Lorsqu'on juge utile de faire ces opérations sur un certain nombre de minerais, il faut tenir compte des carbonates qu'ils peuvent contenir, évaluer approximativement la proportion d'acide azotique qu'il faut employer pour débarrasser les minerais des carbonates avant de les soumettre à la calcination. Cette évaluation peut être faite avec une approximation très-suffisante en calculant les quantités d'acide azotique qui correspondent, équivalent pour équivalent, à l'acide carbonique des minerais. On est donc conduit à faire encore le dosage de l'acide carbonique.

Après les observations que nous venons de présenter, on comprendra facilement pourquoi, dans la plupart des fabriques de produits chimiques et dans les laboratoires, on se contente d'acheter les minerais d'après leur titre commercial, alors même qu'ils sont destinés plus particulièrement à la préparation de l'oxygène.

CHAPITRE X.

FER. $Fe = 339,205$.

Le fer est employé, dans l'industrie, à un très-grand nombre d'usages et sous divers états, principalement comme fer à peu près pur, comme acier et comme fonte. Ses propriétés chimiques varient, entre des limites assez étendues, avec son état moléculaire et son degré de pureté; nous considérons seulement ici le fer à peu près pur; nous signalerons, dans le paragraphe réservé aux produits d'art, les différences les plus essentielles de propriétés chimiques que présentent les fontes et les aciers.

Le fer très-divisé, tel qu'on l'obtient par la calcination modérée de l'oxalate dans un creuset fermé, ou par la réduction de l'oxyde de fer par l'hydrogène au rouge sombre, s'oxyde rapidement à l'air à la température ordinaire, souvent même il est pyrophorique. Le fer travaillé, en barres, en tôle, etc., ne s'altère pas à la température ordinaire dans l'air sec; il s'oxyde lentement dans l'air humide; à l'aide de la chaleur, il s'oxyde assez rapidement. La pellicule très-mince d'oxyde présente, à mesure que le fer est porté à une température de plus en plus élevée, des couleurs qui se reproduisent dans une succession constante, et qui permettent d'évaluer avec assez d'approximation le degré de chaleur auquel le fer est arrivé. L'oxydation du fer est très-rapide au rouge, et produit un dégagement de chaleur considérable. Fer et oxygène.

La composition de l'oxyde, qui prend naissance par la combinaison directe du fer avec l'oxygène de l'air, est très-variable avec les circonstances dans lesquelles l'oxydation a lieu. On ne parvient à transformer la totalité du métal en peroxyde que dans le cas où, le fer étant très-divisé, on chauffe très-progressivement jusqu'au rouge. Les écailles qui se détachent du fer dans le travail au marteau contiennent presque toujours un peu de fer à l'état métallique et ne présentent du peroxyde qu'à la surface.

On connaît plusieurs oxydes parfaitement définis : le prot-

oxyde FeO, qui n'a pas encore été isolé, mais qui forme un grand nombre de composés assez bien étudiés ; l'oxyde magnétique Fe^3O^4, qui forme dans la nature des amas très-puissants, et qu'on prépare aisément dans les laboratoires, à l'état anhydre et à l'état d'hydrate ; le peroxyde Fe^2O^3, qui se trouve dans un très-grand nombre de localités, anhydre ou hydraté, et qui constitue des minerais de toute richesse et de toute qualité.

Quelques chimistes admettent encore, comme combinaison distincte du fer et de l'oxygène, l'*oxyde des battitures ;* mais l'examen des battitures, soit comme texture, soit comme composition chimique, ne nous paraît pas démontrer l'existence d'un oxyde particulier.

Le fer forme, comme le manganèse, sous l'action des réactifs oxydants et alcalins, par voie humide comme par voie sèche, un acide qui colore les liqueurs alcalines en rouge foncé ; cet acide n'a pas été isolé, et paraît beaucoup plus instable que l'acide manganique.

Fer et acides. Le fer *très-divisé* décompose lentement l'eau à la température ordinaire, très-rapidement à 100 degrés ; le métal *travaillé* n'agit pas sensiblement sur l'eau à froid ; il la décompose à l'aide de la chaleur, avec dégagement d'hydrogène, plus ou moins facilement, suivant l'état de la surface du métal et suivant la température. Au rouge sombre ou par l'action d'une chaleur plus élevée, il se produit toujours la même combinaison du fer et de l'oxygène, l'oxyde magnétique Fe^3O^4. A froid, et sous l'influence de l'eau aérée ou de l'air très-humide, le fer se recouvre d'une couche plus ou moins épaisse de rouille, ou de peroxyde hydraté ; la rouille est toujours ammoniacale.

Le fer décompose très-facilement l'eau sous l'influence des acides non oxydants, même très-étendus ; il se dégage de l'hydrogène, il se forme des sels de protoxyde, au moins lorsqu'on opère à l'abri du contact de l'air. La rapidité avec laquelle l'eau est décomposée dépend de bien des circonstances, principalement de la nature et de la concentration de l'acide, de la température, de l'état de division du métal.

L'acide chlorhydrique gazeux est décomposé très-rapidement par le fer au rouge ; il se produit du protochlorure de fer avec dégagement d'hydrogène. L'acide sulfurique étendu agit comme acide non oxydant, et donne lieu à du sulfate de protoxyde de

fer par suite de la décomposition de l'eau ; le même acide concentré est à peu près sans action à froid ; il n'oxyde le fer qu'à l'aide de la chaleur, et en cédant au métal une partie de son oxygène ; il se dégage de l'acide sulfureux.

Les acides oxydants étendus d'eau attaquent assez rapidement le fer, même à froid ; les produits qui se forment sont variables avec la température, avec la nature et avec le degré de concentration des acides.

L'acide azotique étendu, à froid, dissout le fer avec lenteur ; la dissolution contient du protoxyde de fer et de l'ammoniaque, combinés à l'acide azotique ; elle est colorée en brun par du bioxyde d'azote. A l'aide de la chaleur, le même acide étendu agit bien plus énergiquement, il fait passer la totalité du fer à l'état d'azotate de peroxyde ; il n'y a plus décomposition notable de l'eau ; l'oxygène est cédé au métal par l'acide lui-même.

L'acide azotique concentré est d'abord presque sans action à froid ; il y a au bout de peu de temps décompositiun violente d'une partie de l'acide, et tout le fer est oxydé au maximum.

L'eau régale très-chlorhydrique, étendue et froide, dissout assez rapidement le fer ; la dissolution contient des sels de protoxyde et de peroxyde. Il faut faire chauffer longtemps ; il faut, de plus, que l'acide azotique soit en assez grand excès relativement au fer, pour que la dissolution renferme seulement des sels de peroxyde. Dans une liqueur régale un peu concentrée, le fer se dissout aisément, et passe en entier à l'état de peroxyde.

Le fer ne paraît pas s'oxyder dans les dissolutions alcalines plus rapidement que dans l'eau pure ; il est même généralement admis qu'il s'oxyde avec beaucoup moins de rapidité, soit à la température ordinaire, soit à l'ébullition, pourvu que le contact de l'air soit complétement évité. A l'air, au contraire, le contact des liqueurs alcalines, des dissolutions salines (sur lesquelles le fer n'a pas d'action chimique), détermine l'oxydation beaucoup plus rapide du métal. Fer et alcalis.

Par voie sèche, le fer s'oxyde très-rapidement lorsqu'on le chauffe avec des réactifs alcalins oxydants ; il peut même enlever l'oxygène aux métaux alcalins au rouge blanc ; au-dessus du rouge sombre, il décompose l'eau des hydrates alcalins.

Par voie humide et par voie sèche, il enlève l'oxygène, le

chlore, le soufre, à un grand nombre de métaux, au plomb, au cuivre, au bismuth, à l'argent, etc.

Fer et soufre.

Le fer a une très-grande affinité pour le soufre, et forme avec lui plusieurs composés bien définis ; les plus importants sont : le protosulfure FeS, le sesquisulfure Fe^2S^3, le persulfure FeS^2. Les deux derniers se trouvent en abondance dans la nature et sont désignés sous le nom de *pyrites de fer*. Nous indiquerons, au paragraphe des minéraux et minerais du fer, la composition des diverses variétés de pyrites : plusieurs d'entre elles ne se rapportent pas exactement aux formules que nous venons d'écrire.

Le protosulfure est produit très-fréquemment dans le traitement métallurgique de certains minerais ; les *mattes* contiennent toutes le protosulfure de fer combiné avec d'autres sulfures métalliques. On peut le préparer à l'état de pureté par divers procédés bien connus.

Dans les opérations analytiques, on produit fréquemment, par voie humide, deux sulfures, dont les compositions doivent être rapportées aux formules FeS, Fe^2S^3.

Nous rappellerons brièvement les propriétés les plus saillantes de ces sulfures naturels ou artificiels, préparés par voie sèche ou par voie humide.

Sulfures naturels. — Les pyrites ne s'altèrent pas à l'air sec ; elles ne sont pas sensiblement attaquées par les acides non oxydants ; l'acide azotique, l'eau régale, et généralement tous les acides oxydants, dissolvent aisément la totalité du fer. Ils oxydent une portion du soufre variable avec la température, avec le degré de concentration et la nature des acides employés ; mais on ne parvient presque jamais à faire passer la totalité du soufre à l'état d'acide sulfurique, même en faisant agir l'acide azotique concentré ou l'eau régale bouillante sur les pyrites chauffées elles-mêmes jusqu'à 100 degrés.

La présence du soufre libre paraît s'opposer à la peroxydation du fer ; les liqueurs acides, qu'on obtient en faisant chauffer seulement pendant quelques heures les pyrites dans des acides oxydants, renferment presque toujours une partie du fer à l'état de sels de protoxyde. On n'arrive sûrement à la peroxydation totale du fer qu'en faisant chauffer de nouveau à 100 degrés la dissolution, dont on a séparé le soufre libre par décantation ou par filtration. Nous saisissons cette occasion pour rappeler qu'on ne

doit filtrer une liqueur renfermant des acides oxydants un peu concentrés qu'après l'avoir préalablement étendue de beaucoup d'eau.

Les pyrites de fer, chauffées fortement dans un creuset de terre, perdent une partie de leur soufre ; elles fondent en une masse très-fluide au rouge, devenant cristalline et possédant l'éclat métallique après refroidissement. Lorsqu'on chauffe pendant longtemps, les parois du creuset sont fortement attaquées, souvent même les creusets sont traversés par le sulfure.

La composition du sulfure obtenu dépend exclusivement de la chaleur à laquelle on a soumis le creuset ; le fer retient toujours un peu plus de soufre que le protosulfure. Les propriétés chimiques sont du reste peu différentes de celles du protosulfure. En opérant dans un creuset brasqué, et à une température très-élevée, on expulse une proportion un peu plus grande de soufre ; la composition du sulfure obtenu se rapproche beaucoup de celle que représente la formule FeS. On arrive plus sûrement à cette composition, et on utilise au moins une partie du soufre en excès, en calcinant les pyrites après les avoir intimement mélangées avec de la limaille de fer.

Protosulfure préparé par voie sèche. — Le protosulfure obtenu par voie sèche est d'un jaune un peu bronzé, à texture cristalline ; il est très-fragile ; on le pulvérise facilement ; il est magnétique. Les acides non oxydants l'attaquent assez rapidement, même lorsqu'ils sont étendus[1], avec dégagement d'hydrogène sulfuré, sans dépôt de soufre ; les liqueurs acides contiennent des sels de protoxyde de fer. Les acides oxydants très-étendus d'eau, agissant à froid, donnent encore de l'hydrogène sulfuré ; ces acides un peu concentrés, et surtout à l'aide de la chaleur, cèdent eux-mêmes de l'oxygène au fer et au soufre ; mais il est encore difficile d'arriver à faire passer tout le soufre à l'état d'acide sulfurique ; il se sépare assez souvent un peu de soufre libre, et dans ce cas, on ne peut pas être certain que les liqueurs contiennent le fer entièrement à l'état de peroxyde. Pour arriver à ce résultat, il faut, comme nous l'avons indiqué pour les pyrites, faire chauffer les liqueurs à l'ébullition, après avoir

[1] Cependant l'acide chlorhydrique très-faible, étendu d'un volume d'eau égal à cinquante ou soixante fois le volume de l'acide pur dont on se sert ordinairement pour les analyses, est presque sans action sur lui à la température ordinaire.

séparé le soufre non dissous. Les réactifs non oxydants de la voie sèche produisent très-aisément l'acidification totale du soufre et la peroxydation du fer.

Chauffé très-fortement dans un creuset de terre, le protosulfure ne perd pas de soufre ; au contraire, dans un creuset brasqué, et à la température des essais de fer, il abandonne un peu de soufre. On trouve dans le creuset, après refroidissement, un culot à texture cristalline, qui a sensiblement le même aspect et les mêmes propriétés chimiques que le protosulfure, mais qui a une composition notablement différente.

On a cherché à produire des sulfures définis, contenant moins de soufre que le protosulfure, en chauffant au creuset brasqué, à la température de fusion de la fonte, des mélanges de fer métallique et de protosulfure ; on a toujours obtenu deux culots superposés, souvent mal séparés, l'un de fonte contenant quelques centièmes de sulfure, l'autre de sulfure de fer renfermant un peu moins de soufre que le protosulfure. On peut tirer de ces expériences une conclusion très-importante pour la métallurgie : la fonte ne peut admettre en mélange intime qu'une proportion assez faible (deux ou trois centièmes) de sulfure de fer. Il est, de plus, probable que pour une quantité très-faible de sulfure la dissémination dans la fonte n'est pas régulière.

Le protosulfure et le protoxyde de fer ne réagissent pas l'un sur l'autre comme le sulfure de plomb et la litharge ; au rouge blanc, ces deux composés fondent en une masse bien fluide, qui prend la texture cristalline par refroidissement lent.

Le protosulfure de fer a une grande affinité pour la plupart des sulfures métalliques ; il forme avec eux des *mattes*, généralement très-fusibles, dont la composition ne se rapporte à aucune formule simple, et qui renferment très-probablement des sulfures combinés en proportions définies et des sulfures non combinés.

Il se dissout dans les silicates de protoxyde et de peroxyde de fer, dans les silicates complexes contenant des bases terreuses et certains oxydes métalliques ; cette solubilité par voie sèche donne lieu à des réactions très-complexes, utilisées dans la métallurgie du cuivre. Il ne paraît pas se dissoudre avec facilité dans les silicates qui renferment une forte proportion d'oxyde de plomb.

Par fusion avec les carbonates alcalins, le protosulfure de fer est partiellement décomposé ; une partie du fer passe à l'état

d'oxyde; une quantité correspondante d'alcali est transformée en protosulfure. Peut-être y a-t-il combinaison entre les oxydes et les sulfures ; mais ce fait est difficile à démontrer ; l'expérience indique seulement qu'on obtient une matière bien fondue, paraissant homogène, lorsqu'on chauffe au rouge vif un mélange de 1 partie de protosulfure de fer et de 2 parties de carbonate alcalin ; après refroidissement, la masse présente une texture cristalline assez prononcée. Traitée par l'eau, elle laisse se dissoudre le sulfure et le carbonate alcalins ; la partie insoluble contient du sulfure et de l'oxyde de fer. L'aspect de cette partie insoluble permet de constater que l'oxyde produit pendant la fusion s'est altéré pendant les lavages, en sorte qu'il est impossible de savoir à quel état d'oxydation le fer a passé pendant la fusion ; il est seulement permis de conjecturer qu'il ne se forme que du protoxyde de fer. La dissolution dans l'eau ne contient pas d'acide sulfurique.

Sulfures obtenus par voie humide. — Lorsqu'on verse du sulfhydrate d'ammoniaque dans les dissolutions neutres de protoxyde ou de peroxyde de fer, on obtient des précipités d'un noir légèrement bleuâtre de sulfures de fer. Leurs compositions sont en rapport avec celles des oxydes ; elles correspondent très-probablement aux formules FeS, Fe^3S^4. Ces sulfures se produisent, dans d'autres circonstances analogues, par exemple, lorsqu'on fait digérer avec du sulfhydrate l'oxyde de fer hydraté récemment précipité par l'ammoniaque, lorsqu'on fait arriver un courant d'hydrogène sulfuré dans les dissolutions acides contenant du fer, et qu'on sature ensuite par l'ammoniaque les acides et l'hydrogène sulfuré, etc.

Au point de vue des analyses, il n'y a aucune distinction à faire entre les deux sulfures ; ils se comportent de la même manière avec les divers réactifs ; nous les désignerons tous les deux sous le nom de *sulfure noir de fer*.

Le sulfure noir est tout à fait insoluble dans les liqueurs qui contiennent du sulfhydrate d'ammoniaque ou des sulfures alcalins. Quelquefois il se rassemble rapidement et très-nettement ; quelques heures après la précipitation du fer à l'état de sulfure, la liqueur est jaune et ne contient pas la plus faible trace de fer. Mais le plus souvent, et notamment quand la dissolution de sulfhydrate est concentrée, une partie du sulfure reste très-long-

temps en suspension, et colore la liqueur en vert plus ou moins foncé ; lorsqu'on cherche à filtrer cette liqueur verte ou verdâtre, une portion du sulfure passe à travers les pores du papier.

En général, on ne doit filtrer les dissolutions contenant des sulfures ou des sulfhydrates que lorsqu'elles ont acquis, par un repos plus ou moins prolongé, la coloration jaune bien franche, preuve certaine du dépôt complet du sulfure de fer. La présence de l'ammoniaque libre dans les liqueurs ne paraît avoir aucune influence sur la lenteur avec laquelle le sulfure de fer se dépose. Dans les dissolutions très-chargées de sel ammoniac, la précipitation du sulfure est assez rapide ; les liqueurs prennent en quelques heures la coloration jaune ; on peut ordinairement décanter ou filtrer peu de temps après avoir fait la précipitation.

Le sulfure de fer s'altère avec rapidité dans l'eau aérée, et surtout au contact de l'air ; pour le laver, soit par décantations, soit sur un filtre, il est indispensable de le maintenir constamment recouvert d'un liquide chargé de sulfhydrate d'ammoniaque. Lorsqu'après avoir reçu le sulfure sur un filtre, on le lave pendant quelques minutes avec de l'eau pure, on voit l'altération se produire à la surface dès que l'eau a entraîné la majeure partie du sulfhydrate dont le précipité était imprégné.

L'altération se manifeste de deux manières : à la surface, la couleur noire du sulfure se change en une coloration ocreuse ; l'eau de lavage passe trouble et noirâtre ; elle donne un précipité noir très-divisé, restant très-longtemps en suspension dans le liquide chargé de sulfhydrate qui a été séparé par la filtration. Le trouble de l'eau de lavage est dû à du soufre très-divisé provenant de l'altération du sulfure sur le filtre ; la coloration noirâtre provient de l'action des vapeurs du sulfhydrate qui remplissent la fiole sur le sel de fer dissous par l'eau de lavage.

On n'a pas encore pu déterminer la nature du sel de fer soluble dans l'eau qui se produit dans l'altération rapide du sulfure ; il est probable que ce sel est de l'hyposulfite.

Lorsqu'on est parvenu à recueillir la totalité du sulfure de fer sur un filtre, et à le laver avec du sulfhydrate très-étendu, le sulfure s'altère presque complétement pendant la dessiccation, et se transforme en une matière ocreuse dont la nature paraît assez complexe. En chauffant cette matière, mélangée intimement avec du soufre, dans un creuset de porcelaine, avec les précautions

nécessaires pour éviter le contact de l'air, on n'arrive pas à faire passer la totalité du fer à un état de sulfuration défini. Il résulte de là qu'on ne peut pas doser, au moins par des opérations suffisamment simples, le fer à l'état de sulfure, procédé de dosage qui réussit parfaitement pour le cuivre et pour un certain nombre d'autres métaux.

Le sulfure noir de fer est attaqué avec la plus grande facilité par les acides les plus étendus ; l'acide acétique lui-même peut dissoudre la totalité du métal ; mais, pour arriver à ce résultat, il faut prendre quelques précautions, et disposer l'expérience de telle manière que l'hydrogène sulfuré, produit par l'action de l'acide acétique, ne se dissolve pas dans la liqueur acide.

Les acides oxydants agissent diversement suivant leur concentration et suivant la température : à froid, l'acide azotique faible dégage seulement de l'hydrogène sulfuré ; le même acide concentré, préalablement chauffé jusqu'à l'ébullition, agit seulement comme oxydant, et fait passer la majeure partie du soufre à l'état d'acide sulfurique. Avec l'eau régale, avec l'acide azotique concentré, on évite difficilement le dégagement d'une petite quantité d'hydrogène sulfuré, lorsqu'on verse ces acides froids sur le sulfure noir de fer.

Le fer se combine directement avec le chlore, même à froid ; il forme avec lui deux composés principaux : le protochlorure $FeCl$ et le perchlorure Fe^2Cl^3. Fer et chlore.

Protochlorure. — Le protochlorure est produit dans les analyses, quelquefois par voie sèche, plus ordinairement par voie humide, par l'action de l'acide chlorhydrique sur le fer métallique.

Le protochlorure préparé par voie sèche se présente en petites paillettes cristallines, incolores ou légèrement jaunâtres. Il est très-volatil, entièrement distillable au rouge. Chauffé, même au-dessous du rouge sombre, dans l'air parfaitement sec, il s'altère avec rapidité et se transforme en perchlorure et en peroxyde. Il s'altère dans l'air humide à la température ordinaire. La vapeur d'eau le décompose rapidement à l'aide de la chaleur, avec production d'acide chlorhydrique et d'oxyde magnétique ; cette décomposition n'a pas lieu à un degré de chaleur inférieur au rouge sombre.

Il est déliquescent, très-soluble dans l'eau ; la dissolution est verte et donne des cristaux par évaporation ; le chlorure cristal-

lisé, ainsi obtenu, se dissout assez bien dans l'alcool. La dissolution dans l'eau attire assez rapidement l'oxygène de l'air; elle laisse déposer, au bout de peu de temps, une matière ocreuse qui renferme du perchlorure et du peroxyde hydraté. Il ne se forme pas de dépôt, mais il y a toujours absorption rapide d'oxygène, lorsque la dissolution du protochlorure est acidifiée par l'acide chlorhydrique. La formation de perchlorure, d'abord très-rapide, devient progressivement très-lente; la transformation en perchlorure n'est pas complète après plusieurs jours d'exposition à l'air. Elle a lieu, au contraire, très-rapidement par le chlore, surtout à l'aide d'une douce chaleur.

L'acide azotique un peu concentré, versé à froid dans la dissolution de protochlorure de fer, neutre ou chlorhydrique, agit presque immédiatement comme oxydant, et fait passer une partie du fer à l'état de peroxyde; la liqueur se colore en brun par suite de la dissolution du bioxyde d'azote dans le sel de protoxyde. Il faut faire chauffer pendant plusieurs heures pour arriver à la transformation complète du protochlorure en sels de peroxyde.

La dissolution de protochlorure de fer agit comme réductif assez énergique, principalement en présence d'un faible excès d'acide chlorhydrique, sur un certain nombre de sels métalliques, notamment sur le chlorure d'or; son action est cependant moins forte que celle du protochlorure d'étain dissous dans l'acide chlorhydrique.

Perchlorure de fer. — Le perchlorure de fer préparé par voie sèche est d'un brun assez foncé; il est très-volatil et distillable au-dessous du rouge. Il est décomposé, au-dessus du rouge sombre, par la vapeur d'eau, avec dégagement d'acide chlorhydrique et formation de peroxyde de fer. Il est hygrométrique, très-soluble dans l'eau et dans l'alcool; ses dissolutions sont colorées en brun rougeâtre; la couleur passe immédiatement au jaune par addition d'un acide.

Dans la dissolution, neutre ou acidulée par l'acide chlorhydrique, le perchlorure de fer est ramené lentement et difficilement à l'état de protochlorure par le fer métallique. L'acide sulfureux, l'acide phosphoreux, etc., agissent bien plus rapidement comme réductifs, et ramènent en peu de temps le fer à l'état de sels de protoxyde.

Lorsqu'on fait chauffer longtemps à l'ébullition une liqueur

chlorhydrique contenant du protochlorure ou du perchlorure de fer, les vapeurs d'eau et d'acide entraînent une proportion très-notable de ces chlorures ; il en résulte souvent une perte sensible dans les analyses. La perte par entraînement est encore plus grande lorsqu'on évapore à siccité.

Le résidu de l'évaporation, desséché à 100 degrés, contient toujours une certaine quantité de peroxyde de fer ; en reprenant par l'eau, on ne dissout qu'une partie du fer ; le métal se trouve dans la liqueur à l'état de perchlorure, alors même que la dissolution primitive ne renfermait que du protochlorure. L'évaporation à sec est un moyen certain de peroxydation du fer ; mais elle expose à des pertes très-appréciables.

Le peroxyde qui s'est produit par l'évaporation à sec et par la dessiccation du résidu, est assez facilement soluble dans l'acide chlorhydrique ; il se dissout bien plus difficilement dans l'acide azotique ; il ne présente cependant pas à la dissolution par l'acide azotique la même résistance qu'oppose le peroxyde de fer obtenu par l'évaporation à siccité d'une liqueur azotique.

Le fer paraît former avec le brome deux composés analogues aux chlorures ; le perbromure Fe^2Br^3 est le seul qu'on ait occasion de produire, dans les opérations analytiques, par l'action du brome sur les fontes et sur les aciers. Il est brun, très-soluble dans l'eau et dans l'alcool. Fer et brome.

Les dissolutions sont d'un brun rougeâtre, un peu orangé. Les caractères du perbromure en dissolution sont analogues à ceux du perchlorure.

Le fer forme deux fluorures $FeFl$, Fe^2Fl^3. Le protofluorure est peu soluble dans l'eau, plus soluble dans l'acide fluorhydrique. Le perfluorure est très-soluble dans l'eau ; la dissolution est incolore et donne par évaporation lente des cristaux colorés en rouge de chair. Le second composé est notablement plus stable que le premier ; on peut évaporer à sec sa dissolution sans qu'il y ait décomposition du fluorure : le résidu se dissout entièrement dans l'eau ; le protofluorure est au contraire décomposé en grande partie par l'évaporation à sec ; en traitant le résidu par l'eau, on dissout un peu de perfluorure ; la majeure partie du fer reste insoluble à l'état de peroxyde. Ces deux composés se présentent bien rarement dans les analyses. Fer et fluor.

Fer et phosphore.

Le phosphore a pour le fer une très-grande affinité; toutes les fois que dans les opérations de la métallurgie ou des laboratoires le fer est amené à l'état métallique, par voie sèche, au contact de phosphates, il y a formation de phosphure de fer. On a réussi à préparer plusieurs combinaisons définies; celle qui paraît avoir le plus de tendance à se produire à des températures très-élevées, et qui est indécomposable par la chaleur, contient environ 22 pour 100 de phosphore, et répond assez exactement à la formule Fe^3P.

Ce phosphure est blanc, doué d'un éclat presque métallique; sa texture est cristalline; il se laisse aisément réduire en poudre très-fine. Il est beaucoup plus fusible que la fonte, et se dissout en toute proportion dans la fonte en fusion. La fonte phosphoreuse est très-cassante lorsqu'elle contient 2 à 3 centièmes de ce phosphure; elle donne à l'affinage du fer également phosphoreux. Le fer qui renferme quelques millièmes de phosphore est cassant, surtout à froid; il se laisse assez bien travailler à chaud. L'influence que le phosphore exerce sur la qualité du fer dépend beaucoup du mode d'élaboration du métal, et de la nature des corps étrangers que le fer renferme en même temps que le phosphore; il est donc impossible d'assigner avec certitude la limite à laquelle l'influence du métalloïde commence à se manifester.

Le phosphure Fe^3P est très-difficilement attaqué par l'acide chlorhydrique et par l'acide sulfurique étendus; il se dissout très-rapidement dans l'acide azotique et dans l'eau régale. Lorsqu'on traite par l'acide chlorhydrique ou par l'acide sulfurique étendu les fontes et les fers qui contiennent du phosphore, le phosphure est complétement décomposé; très-souvent on peut reconnaître l'odeur de l'hydrogène phosphoré, bien que l'hydrogène qui se dégage entraîne de l'acide chlorhydrique, des combinaisons du carbone et de l'hydrogène, etc.

Fer et arsenic.

L'arsenic se comporte avec le fer tout à fait comme le phosphore; l'arséniure, stable à la température des essais de fer, contient 41 pour 100 d'arsenic, et répond à la formule Fe^3A. Il est moins blanc que le phosphure, très-fragile, plus fusible que la fonte. Il n'est pas notablement attaqué par les acides non oxydants étendus; mais les fontes et les fers qui renferment de l'arsenic dégagent de l'hydrogène arsenié lorsqu'on les traite par les acides chlorhydrique et sulfurique faibles. L'arsenic rend les fers et les fontes cassants à froid.

Le silicium et le carbone ont certainement pour le fer une assez grande affinité ; ils peuvent se combiner directement avec lui sous l'influence de la chaleur ; des expériences anciennes, dont la précision ne peut être mise en doute, ont démontré que le fer absorbe une certaine proportion de carbone lorsqu'il est fortement chauffé dans les composés gazeux que le carbone forme avec l'hydrogène. Fer, carbone et silicium

Tous les produits métalliques de la métallurgie du fer, fers, fontes, aciers, contiennent une proportion de carbone et de silicium, quelquefois trop faible, souvent assez forte pour qu'on puisse l'évaluer approximativement.

On n'obtient qu'avec la plus grande difficulté des combinaisons définies de fer et de carbone, de fer et de silicium ; les procédés qui ont été publiés pour leur préparation conduisent presque tous à des résultats irréguliers. Dans la plupart des expériences, répétées avec l'attention la plus constante, on arrive à des mélanges de fer, de siliciure et de carbure de fer, ou bien de plombagine et de fonte, dans lesquels on ne constate aucun rapport défini entre le fer, le silicium et le carbone. Dans l'état actuel de la science, il n'est pas même permis d'attribuer au carbone seul, ni même au carbone et au silicium, les différences de propriétés que présentent les fers, les fontes et les aciers[1].

Le fer se combine avec la plupart des métaux. Avec les métaux alcalins, il forme des alliages qui ne peuvent avoir aucune application industrielle, et qui, pour cette raison, n'ont pas été bien étudiés. Le fer a beaucoup d'affinité pour l'aluminium et probablement pour les autres métaux terreux ; il est presque impossible d'obtenir de l'aluminium tout à fait exempt de fer, et cependant on n'a pas préparé d'alliage contenant les deux métaux dans des proportions définies. Il est vrai que les propriétés défectueuses de l'aluminium ferreux ont détourné l'attention des chimistes et des ingénieurs de la préparation de ces alliages. Alliages

Les alliages du fer avec le manganèse, le chrome, le vanadium, le tangstène, le molybdène, etc., ont été de même fort peu examinés : c'est seulement dans ces dernières années qu'on a cherché à se rendre compte de l'influence exercée par le manganèse con-

[1] Nous reviendrons plus loin sur la présence du carbone et du silicium dans les fontes, les aciers et les fers ; nous chercherons à mettre en évidence les difficultés qu'on rencontre lorsqu'on cherche à étudier les propriétés des carbures et des siliciures de fer.

tenu dans les fontes sur la qualité des fers et des aciers. Des expériences toutes récentes ont été faites sur l'action du tungstène. Les résultats ne sont pas encore assez nets pour que nous insistions maintenant sur ces alliages.

Les affinités les plus marquées, ou les mieux constatées du fer, sont pour les métaux que nous n'avons pas encore étudiés : pour le cobalt, le nickel, le zinc, l'étain, l'argent, l'or et le platine. Nous indiquerons dans les chapitres consacrés à ces métaux les propriétés les plus saillantes des alliages qu'ils forment avec le fer.

§ 1. — Combinaisons du fer avec l'oxygène.

Nous insisterons principalement sur les caractères des sels formés par le protoxyde et par le sesquioxyde de fer, car ces oxydes se présentent presque constamment dans les analyses des substances minérales. Nous n'aurons à rappeler qu'un petit nombre de propriétés importantes des deux oxydes qui se trouvent en abondance dans la nature, à l'état anhydre et à l'état d'hydrates, le sesquioxyde de fer et l'oxyde magnétique.

Tous les oxydes de fer, libres ou combinés avec les acides, sont réduits avec plus ou moins de difficulté par le charbon, par les matières organiques, par l'hydrogène, par les hydrogènes carbonés, par l'oxyde de carbone, etc. Lorsque les oxydes de fer sont libres et réduits en poudre fine, l'action des réductifs commence un peu au-dessous du rouge sombre, et tout le fer se trouve amené rapidement à l'état métallique.

Nous ne citerons qu'un seul exemple de réduction : lorsqu'on fait agir l'hydrogène pur et sec sur le peroxyde de fer préalablement calciné et pulvérisé, placé dans un tube de porcelaine, la réduction se fait bien au rouge sombre, pourvu que le courant d'hydrogène soit assez rapide pour entraîner la vapeur d'eau produite. Si le courant gazeux est très-lent, et si en même temps l'oxyde de fer occupe une certaine hauteur dans la nacelle, la réduction est très-difficilement complète ; une partie du fer, amené d'abord à l'état métallique à la surface de la matière, se réoxyde ultérieurement au contact de la vapeur d'eau que produit la réduction lente de l'oxyde à la partie inférieure.

On arrive encore plus difficilement à la réduction lorsque, le courant d'hydrogène étant assez lent, le gaz est incomplétement desséché. On n'obtient que de l'oxyde magnétique lorsqu'on fait arriver à la fois dans le tube de l'hydrogène et de la vapeur d'eau. Le fer obtenu par l'action de l'hydrogène au rouge sombre seulement, refroidi dans l'atmosphère d'hydrogène, est très-divisé et très-oxydable : il absorbe l'oxygène de l'air à la température ordinaire; quelquefois même il est pyrophorique. Il faut chauffer au rouge presque vif, pendant la réduction, pour obtenir du fer métallique peu altérable à l'air.

Lorsqu'on fait agir les réductifs sur les oxydes de fer combinés avec les acides, la réduction est plus lente, elle exige une température plus élevée, et généralement l'acide lui-même est réduit. Ainsi, par exemple, les phosphates de fer, chauffés dans un creuset brasqué, au rouge vif, donnent du phosphure de fer. Dans le traitement des minerais de fer dans les hauts fourneaux, la fonte contient beaucoup de silicium lorsque les minerais contiennent des silicates de fer, ou bien lorsque la réduction de l'oxyde de fer n'a pas été complète avant l'entrée en fusion des matières.

PROTOXYDE DE FER. FeO.

Le protoxyde anhydre n'est pas encore connu : on obtient le protoxyde hydraté en traitant par la potasse ou par la soude une dissolution de cet oxyde. L'hydrate est blanc, très-gélatineux, très-altérable à l'air et dans l'eau aérée; il décompose même lentement l'eau à la température ordinaire. En raison de l'affinité du protoxyde pour l'oxygène, il est impossible de laver l'hydrate et même de le conserver pendant quelques minutes sous la liqueur dans laquelle il a été précipité. Il change presque immédiatement de couleur; il devient d'abord gris, et ensuite noir. Au contact de l'air il se transforme assez rapidement en sesquioxyde hydraté. On ne connaît pas sa composition.

L'hydrate *blanc* est entièrement soluble dans l'ammoniaque : la dissolution est incolore; elle se trouble bientôt au contact de l'air, et laisse déposer peu à peu la totalité du fer à l'état d'hydrate noir (c'est-à-dire à l'état d'oxyde magnétique hydraté) qui s'attache aux parois des vases. Il est à peine soluble dans les dissolutions d'alcalis caustiques. Les liqueurs alcalines contenant un peu de

protoxyde de fer, exposées au contact de l'air, se troublent rapidement : le fer s'en sépare en totalité, à l'état de sesquioxyde hydraté brun.

Le protoxyde doit contenir :

Fer	77,23
Oxygène	22,77
	100,00

SELS DE PROTOXYDE DE FER.

Le protoxyde de fer est une base assez énergique, analogue au protoxyde de manganèse par ses caractères comme par son affinité pour l'oxygène. Il forme avec les acides des sels parfaitement définis, stables autant qu'ils ne sont pas exposés à des actions oxydantes ; l'azotate ne peut exister qu'à froid et en présence de l'acide azotique très-étendu : il se transforme en sel de peroxyde sous l'influence d'une douce chaleur, ou bien lorsqu'on le traite par l'acide azotique concentré.

Il est fréquemment utile, pour le dosage du fer, de peroxyder entièrement le fer qui se trouve dans une liqueur acide à l'état de protoxyde : on obtient ce résultat en faisant chauffer pendant plusieurs heures la liqueur proposée, à laquelle on a ajouté de l'acide azotique concentré. Au contact de l'acide la liqueur devient brune, ce qui est dû à la dissolution dans le sel de protoxyde d'une certaine quantité de bioxyde d'azote. La coloration disparaît bientôt à mesure que la liqueur est plus chaude, et des vapeurs rutilantes apparaissent à la surface du liquide. Il ne faut pas prendre la disparition de la couleur brune, ni même la cessation des vapeurs rutilantes, comme une preuve certaine de la transformation totale du protoxyde en peroxyde.

Dans les liqueurs concentrées, la peroxydation est rapide, elle est terminée peu de temps après que les vapeurs rutilantes ont cessé d'être appréciables ; mais lorsque les liqueurs sont très-étendues, l'action de l'acide azotique concentré, d'abord assez énergique, devient ensuite très-lente ; les vapeurs rutilantes sont tellement faibles qu'elles deviennent indiscernables plusieurs heures avant que la peroxydation du fer soit achevée. Dans le cas de liqueurs étendues, il est prudent de chauffer pendant au

moins vingt-quatre heures à une température voisine de l'ébullition, et avec une proportion assez forte d'acide azotique concentré : la peroxydation du fer fait alors perdre une portion notable du métal toutes les fois que les liqueurs renferment de l'acide chlorhydrique.

On arrive sûrement à la peroxydation du fer dans des liqueurs chlorhydriques étendues, en employant le chlore au lieu de l'acide azotique : on laisse le chlore en excès agir à froid pendant quelques heures, puis on chauffe à 30 ou 35 degrés, jusqu'à ce que l'odeur du chlore ait disparu. On n'a pas à craindre, à une température aussi basse, l'entraînement du chlorure de fer par les vapeurs, et, par conséquent, le chlore est bien préférable à l'acide azotique; on doit l'employer toutes les fois qu'il s'agit de liqueurs étendues, dans lesquelles la présence du chlore n'introduit aucune difficulté pour les opérations ultérieures.

Le protoxyde de fer forme un assez grand nombre de sels solubles dans l'eau : les dissolutions sont vertes ; elles donnent, par évaporation, des cristaux généralement hydratés et colorés en vert plus ou moins foncé. Le sulfate est insoluble dans l'acide sulfurique concentré, et devient blanc en perdant son eau de cristallisation au contact de cet acide ; le sulfate anhydre, traité par l'eau, devient vert et se dissout très-rapidement.

Les sels cristallisés ou dissous s'altèrent assez promptement au contact de l'air ; une partie du protoxyde passe à l'état de peroxyde : pour les cristaux et pour les dissolutions neutres, l'altération se traduit par des taches ocreuses ou par un dépôt jaunâtre, de sous-sels de peroxyde. Pour les liqueurs acides, la peroxydation au contact de l'air est encore plus rapide ; il ne se forme pas de dépôt ocreux, mais on peut suivre les progrès de l'altération du protoxyde par le changement de couleur de la dissolution : elle devient, à partir de la surface, brune ou jaune, suivant l'excès d'acide.

Le protoxyde de fer forme des sels insolubles dans l'eau avec les acides carbonique, oxalique, phosphorique, arsénique.

Carbonates. — Le carbonate neutre n'a pas encore été préparé artificiellement à l'état de pureté ; il existe en grande abondance dans la nature, en filons, en couches, en rognons. Lorsqu'on traite une dissolution de protoxyde par un carbonate alcalin, on obtient un hydrocarbonate, blanc au moment de sa précipitation,

mais devenant presque immédiatement gris, et ensuite noir ou ocreux au contact de l'air. Cet hydrocarbonate est assez soluble dans le carbonate d'ammoniaque et dans les bicarbonates alcalins; les dissolutions sont peu stables; exposées à l'air, elles laissent promptement déposer la totalité du fer à l'état de peroxyde hydraté.

Oxalate. — L'oxalate est jaune quand il a été séché; il est presque blanc au moment où il est précipité; il ne s'altère que très-lentement au contact de l'air. Il est insoluble dans l'eau, mais il se dissout facilement dans l'acide chlorhydrique étendu, plus difficilement dans l'acide oxalique; la dissolution dans ce dernier acide donne des cristaux verts par évaporation lente. L'oxalate de protoxyde de fer est dissous rapidement par l'acide azotique; lorsqu'on chauffe un peu la liqueur, il se dégage des vapeurs rutilantes, et le fer passe entièrement à l'état de peroxyde.

Phosphate. — Le phosphate à trois équivalents de protoxyde s'obtient par double décomposition; il est blanc, gélatineux, très-volumineux, à peu près nettement insoluble dans l'eau; il se dissout rapidement dans tous les acides étendus, même dans l'acide acétique faible. Exposé au contact de l'air, lorsqu'il est encore humide, il s'altère assez promptement et devient d'abord gris, ensuite d'un bleu verdâtre, et enfin d'un jaune ocreux. L'oxydation du protoxyde est plus rapide quand on chauffe à 40 ou 50 degrés; elle a lieu tout aussi facilement dans l'eau aérée qu'au contact de l'air.

Le phosphate desséché, et chauffé un peu fortement, à l'abri du contact de l'air, est insoluble dans l'acide acétique, il se dissout lentement dans l'acide chlorhydrique un peu concentré.

Le phosphate encore humide est entièrement soluble dans l'ammoniaque et dans le carbonate d'ammoniaque; il se dissout en partie dans les bicarbonates alcalins, mais la réaction est assez complexe, le phosphate étant partiellement décomposé par ces agents alcalins; la partie insoluble contient de l'acide phosphorique et de l'oxyde de fer, qui passe bientôt à l'état de peroxyde; dans la dissolution se trouvent de l'acide phosphorique et du protoxyde de fer.

Les alcalis fixes et les carbonates neutres, en dissolutions concentrées et à la température de l'ébullition, enlèvent seulement une partie de l'acide phosphorique au protoxyde de fer;

la matière indissoute contient une quantité fort notable d'acide phosphorique, et la totalité du fer, en grande partie à l'état de peroxyde. Par voie sèche, les alcalis et les carbonates alcalins ne décomposent pas complétement le phosphate ; pendant la fusion, le protoxyde passe presque en entier à l'état de peroxyde ; en traitant par l'eau la matière fondue, on dissout la majeure partie, mais non pas la totalité de l'acide phosphorique, la liqueur ne contient pas de fer.

Arséniate. — L'arséniate, contenant trois équivalents de protoxyde de fer pour un équivalent d'acide arsénique, est obtenu par double décomposition; il présente la plus grande analogie avec le phosphate; il est blanc, gélatineux, facilement altérable à l'air, très-soluble dans les acides faibles, dans l'ammoniaque, et dans le carbonate d'ammoniaque.

Il est partiellement décomposé par les alcalis et par les carbonates alcalins, par voie humide et par voie sèche. Lorsqu'on le chauffe fortement dans un creuset fermé, il perd une certaine quantité d'arsenic, qui se volatilise à l'état d'acide arsénieux; la matière qui reste dans le creuset contient le fer à l'état de sous-arséniate de peroxyde.

L'arséniate et le phosphate non desséchés sont décomposés complétement par le sulfhydrate d'ammoniaque; après une digestion de quelques heures, le fer se trouve en totalité à l'état de sulfure ; la liqueur contient la totalité du phosphore et de l'arsenic à l'état de phosphate et de sulfoarséniate.

Caractères généraux. — Nous citerons, comme exemples des caractères principaux des sels de protoxyde de fer, les actions des réactifs le plus ordinairement employés sur la dissolution de protochlorure de fer; nous supposons que la liqueur n'a pas été exposée au contact de l'air, et qu'elle ne renferme pas de perchlorure.

Les alcalis fixes précipitent à peu près complétement le fer à l'état de protoxyde hydraté, blanc au moment de sa précipitation, mais devenant presque immédiatement d'un gris verdâtre, à peu près nettement insoluble dans un excès de réactifs.

L'ammoniaque produit un précipité blanc d'hydrate dans la liqueur neutre ; il ne donne aucun précipité lorsque la liqueur contient du sel ammoniac ou de l'acide chlorhydrique en excès.

L'hydrate se dissout entièrement dans une quantité suffisante d'ammoniaque, lorsqu'on fait agir ce réactif avant que le précipité soit altéré. La dissolution ammoniacale est peu stable au contact de l'air, ainsi que nous l'avons exposé précédemment. Lorsqu'on la traite à froid par les alcalis caustiques, il ne se produit pas d'abord de précipité ; après quelques heures, le protoxyde se sépare, en partie seulement, de la liqueur alcaline ; il faut faire chauffer à l'ébullition et employer une quantité d'alcali fixe suffisante pour décomposer entièrement les sels ammoniacaux, pour obtenir promptement la précipitation totale du fer.

Le carbonate d'ammoniaque se comporte à très-peu près comme l'ammoniaque ; il n'y a quelque différence que dans la composition du précipité blanc, qu'une petite quantité de réactif produit dans la dissolution neutre ; il contient beaucoup d'acide carbonique. Il est, du reste, à peu près aussi facilement altérable à l'air que l'hydrate précipité par l'ammoniaque ; il se dissout avec la même facilité dans un faible excès de carbonate d'ammoniaque. La dissolution est incolore, très-peu stable au contact de l'air.

Les carbonates neutres alcalins produisent des précipités blancs d'hydrocarbonate de protoxyde, un peu soluble dans un excès des réactifs, très-gélatineux et, par suite, très-difficile à laver. Le précipité s'altère à l'air, tantôt presque immédiatement, tantôt assez lentement, suivant le degré de concentration des liqueurs employées. Cette variation de l'altérabilité permet de penser que la composition du précipité n'est pas constante ; il est impossible de vérifier le fait ; le précipité est, en tout cas, trop altérable et trop gélatineux pour qu'on puisse le recueillir sur un filtre, le laver et le sécher.

Les bicarbonates alcalins, employés en petite quantité, donnent d'abord des précipités blancs, peu altérables à l'air à froid ; leur composition paraît se rapprocher un peu de celle du carbonate neutre ; il est, du reste, impossible d'en faire l'analyse exacte, l'opinion que nous venons d'émettre est fondée seulement sur leur altérabilité à l'air, comparée à celle des précipités donnés par les carbonates neutres. Un excès de bicarbonates redissout assez facilement les précipités, alors même qu'ils ont déjà subi une altération appréciable au contact de l'air. En faisant chauffer longtemps les liqueurs à l'ébullition, on détermine la précipitation de la majeure partie, mais jamais de la totalité du

fer. Le précipité est formé principalement de peroxyde de fer ; la liqueur alcaline filtrée noircit toujours au contact du sulfhydrate d'ammoniaque ; elle retient par conséquent un peu de fer, soit à l'état de peroxyde, soit à l'état de carbonate de protoxyde.

L'acide oxalique et les oxalates, agissant sur la dissolution neutre de protochlorure de fer, donnent des précipités d'un jaune pâle ou d'un jaune serin, suivant le degré de concentration des liqueurs. La précipitation est totale lorsqu'on a employé les oxalates, elle est partielle lorsqu'on s'est servi de l'acide oxalique. Le précipité disparaît rapidement par addition d'acide chlorhydrique, il ne se forme pas dans la dissolution acide de protochlorure de fer.

Les phosphates et les arséniates solubles produisent des précipités blancs dans la dissolution neutre ; ils sont volumineux, très-gélatineux, et retiennent, après des lavages prolongés, une proportion appréciable des réactifs employés. Le phosphate et l'arséniate de protoxyde de fer s'altèrent lentement à l'air, et deviennent bleus. Ils se dissolvent assez facilement dans les acides faibles, dans l'ammoniaque, et dans le carbonate d'ammoniaque.

L'hydrogène sulfuré ne produit aucun précipité, même dans la liqueur neutre ; la dissolution devient *louche* quand elle est exposée pendant quelque temps au contact de l'air ; le trouble est produit par le soufre, qui est mis en liberté par l'action de l'oxygène de l'air sur l'hydrogène sulfuré. Les dissolutions de protoxyde de fer qui renferment seulement des acides organiques faibles, tels que les acides acétique et citrique, traitées par l'hydrogène sulfuré, laissent déposer une partie du fer à l'état de sulfure. Le précipité est plus abondant dans les liqueurs étendues, contenant très-peu d'acide libre ; mais dans aucun cas le fer n'est entièrement précipité. De plus, le précipité de sulfure, lavé avec de l'eau pure et à l'abri du contact de l'air, se dissout facilement dans les acides acétique et citrique, à l'aide d'une douce chaleur, qui expulse l'hydrogène sulfuré à mesure qu'il est produit par l'action de l'acide organique sur le sulfure.

Le sulfhydrate d'ammoniaque donne un précipité noir de protosulfure de fer, insoluble dans un excès de réactif, un peu gélatineux, se rassemblant assez promptement pour la plus grande partie ; la liqueur reste souvent colorée très-longtemps, un jour ou même davantage, en vert plus ou moins foncé ; la colora-

tion est due à une petite quantité de sulfure de fer en suspension. Ainsi que nous l'avons déjà dit, on ne doit pas chercher à recevoir le précipité sur un filtre avant que cette coloration verte ait entièrement disparu. Le précipité s'altère promptement au contact de l'air et de l'eau aérée; il se dissout promptement dans tous les acides non oxydants, avec dégagement d'hydrogène sulfuré, et sans dépôt de soufre. Les acides faibles oxydants dissolvent au contraire le métal, en laissant une partie du soufre à l'état libre. Le sulfhydrate d'ammoniaque noircit immédiatement tous les composés du protoxyde de fer, humides ou secs, à l'exception cependant des silicates, qui résistent très-longtemps à l'action du réactif.

Le prussiate jaune produit un précipité blanc, qui devient lentement bleu au contact de l'air; il est insoluble dans l'acide chlorhydrique très-étendu. Le prussiate rouge donne un précipité d'un bleu très-foncé, également insoluble dans l'acide chlorhydrique faible. Ces réactions perdent beaucoup de leur netteté lorsqu'on ajoute aux liqueurs de l'acide azotique, de l'acide sulfurique concentré, des alcalis fixes, des carbonates alcalins, etc. Il est quelquefois utile, dans les analyses, de se servir des prussiates pour reconnaître l'état d'oxydation du fer; il est indispensable d'opérer seulement en présence de l'acide chlorhydrique faible.

Les matières organiques s'opposent, en général, à la précipitation complète du protoxyde de fer par les alcalis fixes, par les phosphates, par les arséniates et par les carbonates alcalins; elles n'empêchent pas la sulfuration totale par le sulfhydrate, mais souvent elles rendent encore plus lent le dépôt du sulfure de fer.

OXYDE MAGNÉTIQUE. Fe^3O^4.

L'oxyde naturel est noir, inaltérable à l'air, non-seulement à la température ordinaire, mais encore au rouge sombre; lorsqu'il est porphyrisé et soumis pendant longtemps à l'action de l'air au rouge vif, sous le moufle, il passe en partie à l'état de peroxyde.

Il n'est pas attaqué par l'acide chlorhydrique étendu, par l'acide sulfurique faible; les mêmes acides, très-concentrés, agissent sur lui avec lenteur, même à une température voisine de 100 degrés. L'acide azotique étendu est à peu près sans action; l'eau régale et l'acide azotique concentrés n'exercent sur cet oxyde qu'une

action oxydante assez faible. Les réactifs oxydants de la voie sèche le font passer facilement à l'état de peroxyde.

L'oxyde magnétique anhydre, préparé par l'action de la vapeur d'eau sur le fer métallique, est un peu plus oxydable, un peu plus facilement attaqué par les acides que l'oxyde naturel; il faut cependant qu'il soit parfaitement porphyrisé pour être dissous en totalité par l'acide chlorhydrique concentré, pour être complétement peroxydé par l'acide azotique, ou par grillage prolongé sous le moufle.

La dissolution chlorhydrique ne s'altère pas au contact de l'air; lorsqu'on la traite par l'ammoniaque, on obtient un précipité noir d'hydrate, insoluble dans l'ammoniaque. On peut sécher l'hydrate au contact de l'air, le chauffer même jusqu'à 100 degrés, sans qu'il absorbe de l'oxygène; il est magnétique, mais à un degré moins élevé que l'oxyde anhydre; chauffé jusqu'au rouge dans un creuset fermé, il perd son eau; la composition de l'oxyde calciné se rapporte encore à la formule Fe^3O^4.

Cet oxyde est donc très-stable et parfaitement caractérisé. On n'admet pas qu'il puisse former des sels particuliers; on considère généralement les dissolutions de cet oxyde dans les acides chlorhydrique et sulfurique comme des mélanges de sels de protoxyde et de sels de peroxyde.

L'oxyde magnétique contient :

Fer	71,78
Oxygène	28,22
	100,00

PEROXYDE DE FER. Fe^2O^3.

Le peroxyde de fer anhydre se trouve dans la nature sous divers aspects, en cristaux, en masses cristallines ou compactes, d'une couleur presque noire, d'un éclat presque métallique, ou présentant des irisations très-belles; en lamelles micacées, en masses d'un beau rouge ou d'une couleur violacée. La couleur de sa poussière est toujours plus ou moins rougeâtre, mais variable depuis le rouge vif jusqu'au brun violacé.

L'oxyde artificiel présente des variations analogues : il est d'un brun violacé ou d'un rouge plus ou moins vif, lorsqu'il est obtenu par la calcination de l'azotate ou du sulfate; préparé par

calcination de l'hydrate desséché et non pulvérisé, il est presque noir à la surface. Sa poussière est brune plutôt que rouge.

Les minerais hydratés, séparés mécaniquement des gangues terreuses, et calcinés fortement dans les mêmes conditions, donnent des oxydes anhydres de couleurs très-différentes. Cette diversité n'a pas encore été convenablement expliquée ; peut-être se rattache-t-elle à des différences d'état moléculaire, qui persistent jusqu'à un certain point dans les produits métalliques donnés par le traitement métallurgique des minerais.

Le peroxyde anhydre est généralement attaqué avec difficulté par l'acide azotique, et même par l'acide chlorhydrique concentré. Là encore, on remarque une grande diversité dans l'action des acides sur les divers oxydes naturels et artificiels, amenés par la porphyrisation au même degré de finesse. Certains oxydes naturels résistent pendant plusieurs jours à l'acide chlorhydrique, à une température voisine de l'ébullition ; pour dissoudre complétement le fer de ces minerais, on est obligé de réduire d'abord l'oxyde par l'hydrogène, au rouge. Dans tous les cas, l'acide azotique dissout le peroxyde de fer moins facilement que l'acide chlorhydrique.

Le peroxyde de fer forme avec l'eau plusieurs hydrates dont la composition n'est pas rigoureusement déterminée.

Les *hématites brunes* bien pures contiennent 14,70 pour 100 d'eau ; cette proportion correspond à la formule $2Fe^2O^3+3HO$. On obtient artificiellement le même hydrate en laissant pendant longtemps le fer métallique très-divisé exposé au contact de l'eau aérée ; lorsque l'oxydation du fer est complète, on dessèche le composé hydraté, on en pèse une partie, et on calcine au rouge pour expulser l'eau combinée : la perte de poids subie par calcination est ordinairement comprise entre 14 et 15 pour 100.

Dans les analyses, on précipite le peroxyde de fer hydraté en versant de l'ammoniaque ou, plus rarement, des carbonates alcalins dans des liqueurs acides, étendues ou concentrées, froides ou portées à une température voisine de 100 degrés.

Le précipité produit par les carbonates alcalins est d'un brun rougeâtre, assez pâle ; il est un peu soluble dans un excès de réactif ; il est très-volumineux, principalement lorsqu'il a été produit dans des liqueurs froides et très-étendues ; on ne parvient jamais à lui enlever la totalité des alcalis par des lavages pro-

longés, et même en répétant les lavages à l'eau bouillante après dessiccation et pulvérisation. Il est, par conséquent, impossible de déterminer exactement la proportion d'eau que renferme l'hydrate ainsi obtenu. Lavé aussi parfaitement que possible, et séché sous la cloche de la machine pneumatique, il perd *ordinairement* plus de 20 pour 100 de son poids par calcination au rouge ; on considère, d'après cela, comme très-probable, l'existence d'un hydrate contenant plus d'eau que les hématites ; sa composition se rapporte peut-être à la formule Fe^2O^3+3HO, qui exige environ 25 pour 100 d'eau.

Les précipités produits par l'ammoniaque dans les liqueurs acides un peu étendues sont d'un brun rougeâtre plus ou moins foncé, très-gélatineux, très-difficiles à laver ; on réussit à leur enlever les sels ammoniacaux, dont ils sont imprégnés, en divisant les lavages en deux périodes, c'est-à-dire en lavant d'abord à l'eau pure, en faisant sécher, et en recommençant les lavages sur l'hydrate desséché et pulvérisé. Après ces opérations, l'hydrate retient encore un peu d'ammoniaque, en sorte que la perte de poids par forte calcination ne donne pas très-exactement l'eau combinée. La perte de poids est ordinairement de 16 à 18 pour 100 ; la composition de l'hydrate peut être rapportée soit à la formule Fe^2O^3+2HO, soit à la formule de l'hématite $2Fe^2O^3+3HO$: la première exigeant 18,70 pour 100 d'eau.

Dans les liqueurs chaudes et concentrées, l'ammoniaque produit *quelquefois* un précipité rouge, grenu, très-lourd, et relativement facile à laver, perdant par calcination au rouge, après avoir été séché dans le vide, seulement de 10 à 11 pour 100 de son poids ; il doit, par conséquent, se rapporter à la formule Fe^2O^3+HO.

On obtient quelquefois des précipités d'un brun rougeâtre, un peu gélatineux, en versant de l'ammoniaque en excès dans des liqueurs acides, moyennement concentrées, chauffées jusqu'à 100 degrés : on doit les considérer comme des mélanges de plusieurs hydrates différents, car ils perdent de 11 à 14 pour 100 de leur poids quand on les calcine au rouge, après les avoir séchés dans le vide ou dans l'air sec, à la température ordinaire.

En outre, quand on traite de la même manière, et dans des conditions à peu près identiques, divers minerais de fer, des fontes, des fers, des aciers, soit par l'acide chlorhydrique seul, soit par l'eau régale, quand il est nécessaire de faire intervenir

un agent oxydant pour amener la totalité du fer à l'état de peroxyde ; lorsqu'ensuite on verse de l'ammoniaque en excès dans ces liqueurs acides également étendues, en opérant à froid ou à une température voisine de 100 degrés, mais de la même manière pour toutes les liqueurs, on constate de grandes différences dans la couleur et dans l'aspect des précipités. Ils contiennent tous la même proportion d'eau. Lorsqu'ils ont été bien lavés à l'eau bouillante, et séchés ensuite à 100 degrés, ils perdent tous, par calcination, à peu près la même proportion de leur poids, de 5 à 6 pour 100. Cette perte paraît indiquer l'existence de l'hydrate $2Fe^2O^3+HO$, qui contient 5,44 pour 100 d'eau.

La différence d'aspect et de couleur ne provient pas d'une différence dans la composition chimique ; on ne peut l'attribuer qu'à la disposition moléculaire, qui est variable dans les divers minerais et dans les produits métallurgiques, et qui se manifeste encore après dissolution dans les acides, jusque dans les précipités de peroxyde hydraté. C'est là un fait analogue à celui que nous avons déjà signalé pour le peroxyde anhydre.

Les différents hydrates de peroxyde de fer n'ont pas tous les mêmes propriétés : l'hydrate grenu, rouge (Fe^2O^3+HO), devient brun après avoir été desséché ; dans la calcination, il perd l'eau peu à peu, à mesure que la température s'élève, il ne se produit pas de décrépitations ; il ne paraît avoir que très-peu de tendance à se combiner avec les bases.

Lorsqu'en faisant agir l'ammoniaque sur une liqueur acide qui contient du peroxyde de fer et différents protoxydes, alcalis fixes, chaux, magnésie, oxyde de zinc, etc..., on obtient cet hydrate rouge et grenu, on peut lui enlever, par des lavages prolongés, la totalité des sels dont il est imprégné au moment de sa précipitation ; l'oxyde de fer calciné ne renferme que des traces négligeables d'alcalis, de terres alcalines et d'oxydes métalliques. Il est malheureusement impossible d'obtenir à volonté cet hydrate rouge dans les analyses, car la facilité avec laquelle on parvient à le laver simplifierait beaucoup les opérations.

L'hydrate brun, que produit presque toujours l'ammoniaque dans les dissolutions acides un peu étendues, est gélatineux, volumineux ; lavé longtemps à l'eau bouillante, par décantations et sur le filtre, il retient encore une proportion appréciable d'ammoniaque et de tous les sels solubles que renferme la liqueur am-

moniacale. Il se contracte beaucoup par dessiccation, et se réunit en petites masses irrégulières, d'une couleur brune très-foncée et d'une grande dureté; elles décrépitent assez vivement lorsqu'on les chauffe sans précaution jusqu'au rouge.

Cet hydrate gélatineux a de plus une affinité très-prononcée pour la plupart des protoxydes, notamment pour les alcalis, pour la magnésie, la chaux, la baryte, la strontiane, pour le protoxyde de manganèse, l'oxyde de zinc, l'oxyde de cuivre, etc... Lorsqu'on précipite par l'ammoniaque le peroxyde de fer contenu dans une liqueur acide qui renferme en même temps différents sels de protoxydes non précipitables par l'ammoniaque, l'hydrate brun de peroxyde de fer entraîne en combinaison une proportion très-notable de ces protoxydes. La proportion de protoxydes que retient le peroxyde est variable avec un grand nombre de circonstances ; elle dépend du degré de concentration et d'acidité des liqueurs, de la quantité d'ammoniaque employée, de la température à laquelle est faite la précipitation, de la nature des protoxydes, de la proportion relative des protoxydes et du peroxyde de fer dans la liqueur acide.

Ainsi, dans une dissolution concentrée contenant des sels de chaux et de peroxyde de fer, on obtient, en versant peu à peu l'ammoniaque, un précipité presque blanc, dans lequel l'oxyde de fer et la chaux sont en proportions définies, que représente assez bien la formule : $Fe^2O^3 + 4CaO$. Dans la même liqueur très-étendue, l'ammoniaque en excès donne un précipité brun, qui est du peroxyde de fer hydraté, retenant à peine quelques centièmes de chaux, après des lavages un peu prolongés. L'oxyde de zinc, l'oxyde de cuivre ont pour le peroxyde de fer hydraté une affinité telle qu'on ne réussit pas à séparer ces oxydes par l'ammoniaque, même en redissolvant le précipité d'abord produit par l'ammoniaque, et en recommençant la précipitation. Au contraire, les oxydes de nickel et de cobalt sont séparés bien plus aisément du peroxyde de fer par l'ammoniaque.

En général, il est difficile de reconnaître à l'aspect du peroxyde hydraté brun, précipité d'une dissolution contenant des sels de protoxydes, s'il contient une quantité notable de ces protoxydes ; il faut toujours le traiter comme si on était certain de leur présence.

Tous les hydrates de peroxyde de fer sont facilement dissous

dans les acides étendus, à froid ou à l'aide d'une douce chaleur; ils sont rapidement transformés en sulfates par l'acide sulfurique; lorsque l'acide est un peu étendu, la dissolution se fait immédiatement; lorsque l'acide est très-concentré, on voit l'hydrate brun se transformer, en peu de temps ou avec lenteur, suivant qu'il est humide ou desséché, en une matière pulvérulente blanche, insoluble dans un excès d'acide; le sulfate de peroxyde ainsi produit est anhydre; il a tout à fait le même aspect que le sel de protoxyde obtenu dans les mêmes conditions. On distingue aisément les deux sels en les traitant par l'eau, ils se dissolvent tous les deux avec rapidité; la liqueur est verte pour le sulfate de protoxyde; elle est brune ou d'un jaune légèrement brun, pour le sel de peroxyde.

Le peroxyde de fer contient:

Fer	69,34
Oxygène	30,66
	100,00

Les hydrates[1] représentés par les formules : $2Fe^2O^3+3HO$; Fe^2O^3+2HO; Fe^2O^3+HO; $2Fe^2O^3+HO$ renferment:

Peroxyde de fer	85,33	81,30	89,68	94,55
Eau	14,67	18,70	10,32	5,45
	100,00	100,00	100,00	100,00

[1] Nous donnons la composition des divers hydrates dont il est permis de soupçonner l'existence; mais nous devons faire observer qu'ils sont tous assez peu stables, et que jamais dans les analyses on ne parvient à obtenir un composé nettement défini du peroxyde de fer et de l'eau. Citons un exemple : on dissout une certaine quantité de fer dans l'eau régale, on étend d'eau et on traite la liqueur acide par l'ammoniaque en grand excès. Le précipité est généralement brun et très-volumineux. On fait chauffer à l'ébullition pendant quelques heures; la couleur du précipité devient plus rouge, il est lui-même moins volumineux et moins floconneux. On le lave par décantations avec de l'eau ammoniacale, en faisant chaque fois chauffer à l'ébullition. La couleur et l'état du précipité changent assez rapidement, et toujours dans le même sens; la couleur devient plus rouge, le précipité est de plus en plus divisé.

On reçoit sur un filtre pesé d'avance; on lave avec de l'eau bouillante, mais avec de grandes précautions, parce que le précipité a beaucoup de tendance à passer à travers le filtre et à grimper par-dessus les bords du papier. On sèche à 100 degrés, et on pèse. On pèse ensuite l'oxyde fortement calciné. L'eau d'hydratation, déterminée par la perte de poids, varie entre des limites très-étendues : elle est de 3 à 4 pour 100 seulement, lorsqu'après avoir prolongé les lavages à l'eau bouillante on a desséché l'oxyde un peu au-dessus de 100 degrés; la perte est comprise entre 5 et 6 pour 100 quand les lavages par décantations ont été moins nombreux, lorsqu'on n'a pas fait chauffer tout

SELS DE PEROXYDE DE FER.

Le peroxyde de fer est une base plus faible que l'alumine, et ne paraît pas pouvoir se combiner avec l'acide carbonique. Il forme avec l'acide acétique un sel peu stable, qui ne résiste pas à la température de 100 degrés, même en présence de l'eau.

Les dissolutions des sels neutres (d'après leur composition) sont brunes ou rouges; les sels acides sont jaunes ; le sulfate anhydre est blanc en présence de l'acide sulfurique concentré; mais en général les sels anhydres et desséchés sont bruns.

Les dissolutions qui ne renferment pas d'acide oxydant deviennent assez rapidement vertes sous l'influence d'un certain nombre de réductifs, par exemple, de l'hydrogène sulfuré, de l'acide sulfureux, de l'acide phosphoreux, du protochlorure d'étain, du fer métallique. La dissolution acide ou neutre de perchlorure de fer agit comme oxydant sur un assez grand nombre de métaux et de sulfures métalliques, qui ramènent plus ou moins facilement le peroxyde de fer à l'état de protoxyde.

Donnons quelques détails sur les actions de l'hydrogène sulfuré et de l'acide sulfureux, et sur l'oxydation des sulfures métalliques par le perchlorure de fer : ce sont les réactions les plus importantes, car elles sont utilisées, ou bien il faut en tenir grand compte, dans les opérations analytiques.

Hydrogène sulfuré. — Lorsqu'on fait arriver un courant d'hydrogène sulfuré dans une dissolution de perchlorure de fer, on voit la liqueur se troubler presque immédiatement ; le gaz agit comme réductif, amène le perchlorure à l'état de protochlorure, avec séparation de soufre. Si l'hydrogène sulfuré est en excès et si d'ailleurs le contact de l'air est évité, la réduction du perchlorure est complète au bout de quelques heures. En chauffant pour chasser l'hydrogène sulfuré, et pour rassembler le soufre,

à fait à l'ébullition, et lorsque la dessiccation de l'oxyde de fer sur le filtre a été faite à 100 degrés seulement. La proportion d'eau que retient l'oxyde desséché est encore plus grande quand on lave l'oxyde seulement une ou deux fois par décantation, en ne faisant chauffer qu'à 50 ou 60 degrés. Il paraît donc bien certain que les divers hydrates de peroxyde de fer perdent une grande partie de l'eau combinée lorsqu'on les chauffe à la température de 100 degrés dans l'eau ammoniacale; ils en perdent encore une partie dans la dessiccation à une température un peu supérieure à 100 degrés. D'un autre côté, on éprouve de grandes difficultés à enlever la totalité de l'eau à l'oxyde de fer par calcination : il faut chauffer assez longtemps au rouge très-vif pour obtenir le peroxyde réellement anhydre.

qui, très-divisé, reste longtemps en suspension, on peut obtenir une liqueur verte ne contenant plus de fer au maximum.

On se sert assez rarement de l'hydrogène sulfuré pour amener la totalité du fer à l'état de protochlorure, à cause de la difficulté qu'on éprouve à rassembler le soufre, et à le séparer, par décantation ou par filtration, en évitant complétement le contact de l'air.

Acide sulfureux. — L'acide sulfureux agit, à froid, plus lentement que l'hydrogène sulfuré ; son action est au contraire énergique et rapide à la température de 100 degrés. On sature d'acide sulfureux la liqueur chlorhydrique, un peu étendue et froide, et on chauffe ensuite à 100 degrés, jusqu'à l'expulsion totale de l'acide sulfureux ; la liqueur acide ne contient plus que des sels de protoxyde de fer, chlorhydrate et sulfate. Comme l'acide sulfureux amène le fer au minimum en se transformant lui-même en acide sulfurique, la dissolution reste claire, on n'a pas de précipité à séparer comme dans le cas où on s'est servi de l'hydrogène sulfuré.

Actions oxydantes du perchlorure de fer. — Lorsqu'on laisse pendant plusieurs heures dans une dissolution chlorhydrique de perchlorure de fer des métaux très-divisés, ou des sulfures métalliques pulvérisés, inattaquables par l'acide chlorhydrique seul, on voit les métaux se dissoudre avec plus ou moins de rapidité ; on peut constater aisément que les sulfures sont attaqués ; le soufre se sépare à l'état libre, les métaux des sulfures sont dissous.

L'action est lente ou rapide suivant les conditions dans lesquelles l'expérience est faite. Dans une fiole bouchée, en présence d'une dissolution très-étendue, contenant peu de perchlorure de fer, les métaux libres, ou les métaux des sulfures, se dissolvent très-lentement et presque toujours seulement en partie ; une fraction du perchlorure de fer est amenée à l'état de protochlorure, et ensuite l'action oxydante s'arrête ou devient excessivement lente. Si on opère dans une liqueur concentrée, contenant beaucoup de perchlorure de fer, et à une température de 40 à 50 degrés, l'action est assez rapide et tous les métaux sont dissous en quelques heures. Lorsqu'on fait agir sur les métaux ou sur les sulfures une liqueur chlorhydrique contenant très-peu de perchlorure de fer, mais placée dans des conditions telles que l'air puisse se renouveler facilement à la surface du li-

quide, la dissolution des métaux se fait très-lentement ; elle est complète en un temps plus ou moins long : la liqueur contient encore à peu près tout le fer à l'état de perchlorure. Ce fait s'explique par l'action de l'air, dont l'oxygène amène constamment à l'état de perchlorure le protochlorure de fer qui a été produit par l'action des métaux libres ou des métaux des sulfures.

Principaux sels de peroxyde. — La plupart des sels neutres de peroxyde de fer sont solubles et incristallisables ; les moins solubles sont le phosphate et l'arséniate ; plusieurs sels basiques sont insolubles ou très-peu solubles dans l'eau : nous rappellerons quelques propriétés de l'azotate, du sulfate, du phosphate et de l'arséniate.

Azotate. — L'azotate est très-soluble, stable tant qu'il est en dissolution. Lorsqu'on évapore à sec la dissolution neutre ou acide, l'azotate devient très-visqueux vers la fin de l'évaporation, et perd une partie de son acide avant même d'être entièrement sec : il y a toujours projection d'une partie de la matière en dehors de la capsule, si la température n'est pas élevée avec les plus grands ménagements. La matière desséchée peut être considérée comme un sous-sel ; lorsqu'on la chauffe longtemps à 100 degrés, elle perd peu à peu de l'acide azotique, qui se décompose à mesure qu'il se sépare du peroxyde de fer. Il faut élever la température jusqu'à 160 et même à 180 degrés, et chauffer longtemps à ce degré, pour expulser la totalité de l'acide, et pour obtenir du peroxyde de fer pur ; des projections sont encore à craindre si on chauffe trop rapidement de 100 à 180 degrés.

Le peroxyde, obtenu ainsi par décomposition lente de l'azotate, adhère souvent avec force aux parois de la capsule, on ne parvient pas à le détacher en entier par des procédés mécaniques, en frottant avec une barbe de plume, etc.

Nous avons déjà cité quelques opérations d'analyses, dans lesquelles on cherche à décomposer complétement l'azotate à la plus basse température possible, par exemple, pour la séparation du peroxyde des terres alcalines ; on n'arrive au résultat désiré qu'en dépassant 160 degrés et en chauffant très-longtemps. Dans d'autres cas, on cherche à décomposer l'azotate dans le but de peser le peroxyde : il est alors convenable de chauffer bien plus fortement, afin d'être plus certain d'obtenir le peroxyde exempt d'a-

cide azotique et *d'eau:* le peroxyde fortement chauffé adhère presque toujours partiellement aux parois de la capsule, ce qui oblige d'opérer dans une capsule tarée ou pesée d'avance. Le peroxyde ainsi obtenu ne peut pas être dissous en entier dans l'acide azotique; on doit employer l'acide chlorhydrique concentré pour nettoyer la capsule.

Sulfate. — Le sulfate nautre de peroxyde est très-soluble; l'acide n'est qu'imparfaitement saturé par l'oxyde de fer; la dissolution rougit fortement le papier de tournesol. On peut évaporer la liqueur à siccité, chauffer le résidu jusqu'à 100 degrés, sans qu'il y ait décomposition du sulfate; le résidu est presque blanc, et se dissout intégralement dans l'eau. Si on chauffe plus fortement le sulfate desséché, il devient d'un brun rougeâtre, et laisse se volatiliser un peu d'acide sulfurique anhydre. Au-dessus du rouge sombre, la majeure partie de l'acide sulfurique est expulsée, mais l'oxyde de fer en retient une proportion appréciable, même lorsqu'on l'a chauffé pendant longtemps au rouge très-vif.

La matière fortement calcinée doit être considérée comme un mélange de peroxyde de fer libre et de sous-sulfate de peroxyde; elle est d'un rouge vif, bien différent de la couleur plus ou moins brune ou violacée que présentent les oxydes obtenus par la calcination de l'hydrate ou de l'azotate.

Le point le plus important à constater au point de vue des analyses est l'impossibilité d'expulser complétement l'acide sulfurique par la chaleur seule; sous ce rapport, le peroxyde de fer se comporte tout à fait comme l'alumine.

Phosphates. — On peut obtenir par double décomposition un phosphate renfermant 3 équivalents de peroxyde pour 1 équivalent d'acide phosphorique. On le produit assez rarement dans les analyses, mais il est important de connaître ses caractères principaux: il possède quelques propriétés qui augmentent beaucoup les difficultés qu'offre généralement la séparation de l'acide phosphorique de certains oxydes.

Au moment où il se précipite, il est très-volumineux et très-gélatineux; il est impossible de lui enlever par des lavages prolongés les sels dont il est imprégné.

Tant qu'il n'a pas été desséché très-fortement, il n'est pas nettement insoluble dans l'eau; il se dissout en quantité très-appréciable dans un grand nombre de dissolutions salines, notamment

dans le sel ammoniac, même en présence de l'ammoniaque libre. Il est soluble dans les acides étendus ; les liqueurs acides traitées par l'ammoniaque laissent déposer la majeure partie, mais non pas la totalité du phosphate ; il reste en dissolution un peu d'acide phosphorique et d'oxyde de fer.

Le phosphate desséché un peu au-dessus de 100 degrés est à peine soluble dans l'eau, dans l'ammoniaque, dans les diverses dissolutions salines ; il se dissout toujours assez facilement dans les acides azotique et chlorhydrique étendus.

On obtient des phosphates basiques, dont la composition n'a pas encore pu être déterminée, en saturant par l'ammoniaque des liqueurs acides qui renferment l'oxyde de fer en proportion très-grande relativement à l'acide phosphorique. Les précipités ont à peu près l'aspect du peroxyde de fer hydraté ; ils ne sont solubles ni dans l'eau pure, ni dans l'ammoniaque, ni dans les sels ammoniacaux, ni dans les dissolutions salines, au moins en présence de l'ammoniaque libre. Ils se dissolvent avec facilité dans les acides faibles ; l'ammoniaque, versée en excès dans les liqueurs acides, précipite de nouveau complétement l'acide phosphorique et le peroxyde de fer.

Ces phosphates basiques, qui sont probablement des mélanges de sous-phosphates définis et de peroxyde hydraté, se dissolvent partiellement dans l'acide acétique ; la liqueur, chauffée un peu longtemps à l'ébullition, laisse déposer la totalité de l'acide phosphorique et la majeure partie du peroxyde de fer ; quelquefois même tout le peroxyde se sépare de la liqueur acide. Cette réaction ne réussit pas très-régulièrement ; souvent on obtient un précipité volumineux et une liqueur incolore ; cette dernière noircit cependant par l'ammoniaque et par le sulfhydrate.

Les précipités qu'on obtient par l'ammoniaque dans une dissolution acide, ou par l'ébullition prolongée d'une liqueur acétique, sont très-volumineux et gélatineux ; on ne parvient que très-difficilement à leur enlever, par des lavages prolongés, les sels dont ils sont imprégnés. En outre, lorsque ces précipités sont produits en présence de sels fixes, dont cependant les bases ne forment pas de phosphates insolubles dans l'ammoniaque, ou dans l'acide acétique, le peroxyde de fer entraîne une proportion souvent très-forte, en tout cas très-appréciable, de ces bases.

Les phosphates neutres ou basiques, non desséchés, sont dé-

composés rapidement par le sulfhydrate d'ammoniaque ; après quelques heures de contact, la transformation est complète, en sulfure de fer insoluble et en phosphate d'ammoniaque soluble. Cette réaction est d'une application délicate ; elle réussit seulement dans le cas où les phosphates ne contiennent pas de bases telles que l'alumine, la chaux, la magnésie, c'est-à-dire seulement lorsqu'ils ont été précipités dans des liqueurs ne renfermant pas de sels de ces oxydes. Le sulfhydrate d'ammoniaque ne décompose ni les phosphates terreux ni les phosphates alcalins terreux.

Arséniates. — Les combinaisons du peroxyde de fer avec l'acide arsénique, qui peuvent être produites par doubles décompositions ou par précipitations, ont des propriétés analogues à celles que nous venons d'exposer pour les phosphates. En traitant par l'ammoniaque une liqueur acide qui renferme du peroxyde de fer et de l'acide arsénique, on n'obtient la précipitation totale de l'acide et du peroxyde que lorsque ce dernier est en excès considérable relativement à l'acide arsénique.

Le précipité, d'ailleurs très-difficile à laver, entraîne une quantité notable de tous les oxydes que renferme la liqueur ; il est soluble dans les acides faibles ; il se dissout même en partie dans l'acide acétique. La dissolution dans ce dernier acide ne résiste pas à une ébullition prolongée ; mais la liqueur acétique retient souvent un peu d'oxyde de fer. Par contact prolongé avec le sulfhydrate, l'acide arsénique et le peroxyde de fer sont transformés en sulfures.

Les alcalis et les carbonates alcalins, par voie sèche comme par voie humide, n'enlèvent pas complétement les acides arsénique et phosphorique au peroxyde de fer. En faisant agir les réactifs alcalins en très-grand excès et à plusieurs reprises, on arrive à obtenir du peroxyde qui ne retient plus que des quantités à peu près négligeables des acides. Cette action ne peut être utilisée dans les analyses, d'abord parce qu'elle exige des opérations trop longues, ensuite parce que l'oxyde de fer obtenu contient une notable proportion d'alcalis en combinaison ; il faudrait encore le purifier.

Caractères généraux. — Nous rappellerons quelques-uns des caractères les plus importants des sels de peroxyde de fer, en

prenant pour exemple les réactions auxquelles donne lieu la dissolution chlorhydrique de peroxyde de fer.

Les alcalis fixes employés en excès précipitent complétement le fer à l'état de peroxyde hydraté, d'un brun plus ou moins pâle, suivant le degré de concentration des liqueurs, suivant la température ; l'hydrate est insoluble dans un excès de réactif. Lavé longtemps à l'eau bouillante, il change progressivement de couleur et devient presque rouge brique, à mesure que l'eau enlève à l'oxyde de fer les sels alcalins dont il était imprégné au moment de la précipitation, et une partie des alcalis combinés.

Lorsqu'on emploie les alcalis fixes en quantité seulement suffisante pour saturer l'acide chlorhydrique, on obtient encore la précipitation complète du peroxyde de fer, pourvu qu'on fasse chauffer pendant quelque temps à l'ébullition. Le précipité a un aspect différent et n'a pas la même composition ; il contient une certaine quantité de chlore et d'alcali ; on peut le considérer comme un mélange de sous-sel de peroxyde et de peroxyde hydraté partiellement combiné avec la potasse ou avec la soude. Ce mélange, très-gélatineux, est d'ailleurs imprégné de chlorures alcalins. Lorsqu'on le lave très-longtemps à l'eau bouillante, on dissout presque toujours un peu de chlorure de fer.

Lorsque, après avoir précipité le peroxyde par l'alcali en grand excès, on fait arriver du chlore dans la liqueur, en agitant de temps en temps, afin de mettre le précipité en suspension, on voit le peroxyde se dissoudre en grande partie et la liqueur (encore alcaline) devenir d'un rouge très-foncé.

Ces faits démontrent que le fer forme un acide analogue à l'un des deux acides du manganèse ; il est beaucoup moins stable, car la liqueur se décolore promptement lorsqu'on la fait chauffer à 100 degrés sans avoir séparé le peroxyde non dissous.

Les carbonates alcalins, en dissolutions étendues, versés progressivement dans le sel acide de peroxyde de fer, donnent lieu à des phénomènes assez remarquables[1]. L'addition de carbonate alcalin produit d'abord un précipité brun floconneux, qui disparaît par l'agitation, avec dégagement d'acide carbonique ; la liqueur reste colorée en jaune. Ces effets successifs : précipitation de peroxyde hydraté dans les parties du liquide dans lesquelles le

[1] On peut produire des phénomènes analogues en employant les alcalis caustiques et l'ammoniaque, ou bien le carbonate d'ammoniaque, en dissolutions très-étendues.

carbonate alcalin se trouve momentanément en excès ; dissolution du précipité, effervescence d'acide carbonique par l'agitation, se reproduisent chaque fois qu'on verse une nouvelle quantité de réactif. A mesure que la proportion de l'acide libre diminue dans la liqueur, il devient plus difficile et plus long de redissoudre par agitation le précipité qui s'est formé ; la coloration de la liqueur devient un peu brune, et ensuite d'un brun rouge très-intense. On reconnaît à ce caratère que l'acide libre est complétement saturé par l'alcali ; à ce moment, on détermine la précipitation à peu près complète du fer à l'état de peroxyde hydraté, fort impur, soit en ajoutant une petite quantité de carbonate alcalin, soit en faisant chauffer la liqueur à l'ébullition.

Le précipité ainsi produit est très-gélatineux ; on ne parvient que très-difficilement à lui enlever, par des lavages prolongés faits avec de l'eau bouillante, la totalité des sels alcalins dont il est imprégné; lavé aussi bien que possible, il retient encore un peu de chlore, et, de plus, une proportion très-notable d'alcali. Il fait effervescence lorsqu'on le traite par un acide. Il est difficile d'admettre que l'acide carbonique soit combiné avec le peroxyde de fer ; on doit donc attribuer l'effervescence à la présence d'un peu de carbonate alcalin. Le chlore peut se trouver sous deux états : à l'état de chlorure alcalin, retenu, comme le carbonate, par adhérence ; à l'état de chlorhydrate basique de peroxyde de fer. L'alcali est certainement, en grande partie, chimiquement combiné avec le peroxyde. Le précipité ne peut pas conduire directement au dosage du fer, mais la réaction peut être utilisée dans les analyses pour la précipitation complète du fer. A ce point de vue il est utile de préciser dans quelles conditions la liqueur alcaline ne retient plus trace de métal.

En versant peu à peu le carbonate alcalin, et en évitant d'en mettre un excès même très-faible, on obtient la précipitation complète du fer ; la liqueur alcaline prend à peine une teinte verdâtre lorsqu'on la traite par le sulfhydrate. Lorsque, au contraire, on verse de suite dans la dissolution chlorhydrique un grand excès de carbonate alcalin, il se produit une très-vive effervescence et un précipité brun, très-volumineux et très-gélatineux ; le précipité, bien lavé à l'eau bouillante, ne retient que des traces de chlore, mais il contient une quantité appréciable d'alcali ; il fait toujours une légère effervescence lorsqu'on le traite par un acide.

La liqueur alcaline contient un peu d'oxyde de fer; elle laisse déposer du sulfure noir de fer quand on lui ajoute du sulfhydrate : on ne réussit pas à séparer la totalité de l'oxyde de fer, soit en chauffant longtemps la liqueur à l'ébullition, soit en l'évaporant à siccité et reprenant par l'eau bouillante.

Lors donc qu'il est nécessaire de précipiter la totalité du peroxyde de fer par un carbonate alcalin, il faut avoir soin d'employer la quantité de réactif strictement suffisante ; un excès de carbonate retient toujours un peu d'oxyde de fer en dissolution.

Les bicarbonates se comportent à peu près comme les carbonates neutres; lorsqu'on opère à froid ils précipitent moins complétement le peroxyde, et le précipité est très-notablement soluble dans un grand excès de réactif : à l'ébullition les bicarbonates perdent la plus grande partie de leur acide carbonique en excès, c'est-à-dire qu'ils sont ramenés presque complétement à l'état de sels neutres : leur action est alors tout à fait la même que celle des carbonates neutres.

L'ammoniaque, versée progressivement dans la dissolution chlorhydrique un peu acide et froide, produit un précipité d'un brun rougeâtre, dont la couleur est un peu irrégulière, et change notablement à mesure que le réactif se trouve en plus grand excès[1]. La précipitation est complète, mais le précipité est très-gélatineux ; on a beaucoup de peine à le laver par décantations : lorsqu'on cherche à le recevoir sur un filtre, il obstrue les pores du papier et le liquide passe très-lentement. Le précipité perd notablement cet état gélatineux lorsqu'on le fait chauffer longtemps à l'ébullition, en présence de l'ammoniaque en excès ; il se rassemble alors assez bien, et peut être lavé par décantations.

L'aspect et la couleur du précipité changent d'une manière très-notable lorsqu'on multiplie les décantations, en faisant chauffer chaque fois jusqu'à l'ébullition ; il devient beaucoup moins floconneux et d'un rouge moins brun. La composition du précipité paraît varier avec l'excès d'ammoniaque employée pour la précipitation elle-même et pour les lavages par décantations.

Lorsque l'ammoniaque est toujours en excès, lorsqu'on chauffe

[1] Nous avons déjà dit que la couleur du précipité produit par l'ammoniaque varie avec la nature de l'acide, le degré de concentration, la température, l'excès d'ammoniaque, et surtout avec l'origine du peroxyde de fer contenu dans la dissolution.

à l'ébullition pendant toute la durée des lavages, le précipité est principalement du peroxyde hydraté, retenant en combinaison un peu d'acide chlorhydrique et d'ammoniaque.

Lorsqu'on ne fait agir que très-peu d'ammoniaque sur la dissolution chlorhydrique, et lorsque les lavages par décantations sont faits avec de l'eau pure, mais en chauffant à l'ébullition, le précipité retient une proportion plus forte d'acide chlorhydrique, et ne contient au contraire que très-peu d'ammoniaque.

Des faits analogues sont observés quand on opère sur des liqueurs azotique, sulfurique, etc. — Il paraît donc bien démontré que l'ammoniaque, versée dans une dissolution de peroxyde de fer, précipite au moins une partie de l'oxyde à l'état de sous-sel, auquel on ne parvient à enlever qu'une faible portion de l'acide en faisant agir l'ammoniaque en grand excès pendant les lavages par décantations. Le sous-azotate paraît avoir une certaine tendance à passer à travers les pores du papier.

L'ammoniaque que le peroxyde de fer retient même après des lavages prolongés faits avec de l'eau pure, doit être combinée avec l'oxyde, de la même manière que la potasse et la soude, qu'on retrouve toujours dans les précipités produits par les alcalis fixes ou par leurs carbonates.

Nous ne parlons pas du peroxyde de fer, obtenu et lavé à froid, parce qu'on ne doit jamais opérer ainsi dans les analyses ; il contient certainement de l'acide chlorhydrique combiné avec l'oxyde, mais on ne peut constater la présence d'un sous-sel, parce qu'il est impossible de laver convenablement le précipité ; il retient par adhérence une forte proportion de sel ammoniac [1].

Lorsqu'on fait agir l'ammoniaque sur la dissolution chlorhydrique concentrée, et chauffée presque à 100 degrés, la réaction est extrêmement vive ; il y a souvent projections des matières en dehors de la fiole ; c'est là ce qui empêche d'opérer dans ces conditions. Le précipité produit est presque grenu, peu gélatineux, d'un rouge presque vif ; il se dépose rapidement, et peut être lavé avec facilité. Il ne renferme pas de sous-sel de peroxyde, et l'oxyde ne paraît pas retenir d'ammoniaque en combinaison. Dans des liqueurs un peu étendues, chauffées assez modérément pour

[1] Le précipité produit par l'ammoniaque à froid, lavé à froid, desséché à 100 degrés, décrépite vivement quand on le calcine; cet effet paraît dû au sel ammoniac.

que l'action de l'ammoniaque n'expose pas à des projections, on obtient des précipités d'un brun plus ou moins rouge, qui sont intermédiaires, pour leur aspect et pour leurs propriétés, entre les deux précipités si différents que nous venons de signaler; le point le plus important est qu'ils retiennent moins d'acide chlorhydrique que ceux obtenus par l'action de l'ammoniaque sur les liqueurs étendues et froides.

Le carbonate d'ammoniaque se comporte à peu près comme l'ammoniaque ; mais la précipitation du peroxyde de fer est un peu moins nette ; le précipité, lorsqu'on a opéré à froid, est notablement soluble dans un excès de réactif; en portant la liqueur à l'ébullition, et en chauffant à ce degré pendant plusieurs heures, on parvient à séparer à peu près complétement le peroxyde de fer qui avait été dissous par le carbonate d'ammoniaque.

L'oxalate d'ammoniaque et l'acide oxalique ne produisent pas de précipité dans la dissolution acide ou neutre ; la présence de ces réactifs dans la liqueur empêche la précipitation complète du peroxyde de fer par les alcalis fixes, par l'ammoniaque et par les carbonates. En outre, le peroxyde de fer gêne beaucoup la précipitation de la chaux par l'oxalate d'ammoniaque. Ainsi, par exemple, une dissolution chlorhydrique contenant du peroxyde de fer et de la chaux étant traitée en même temps par l'ammoniaque et par l'oxalate, il se forme un précipité très-complexe, qui renferme seulement une partie du peroxyde de fer et de la chaux ; la liqueur ammoniacale contient encore, même après avoir été chauffée longtemps à l'ébullition, une quantité toujours appréciable, et souvent très-grande, des deux oxydes.

Le phosphate de soude, versé en faible proportion dans la dissolution acide, ne produit aucun précipité ; lorsque ensuite on sature l'acide libre par l'ammoniaque, on obtient la précipitation bien complète du peroxyde et de l'acide phosphorique ; l'aspect du précipité est analogue à celui du peroxyde de fer exempt d'acide phosphorique, séparé de sa dissolution par un alcali fixe.

Lorsque le phosphate de soude a été versé en assez grand excès dans la liqueur acide, la saturation de l'acide par l'ammoniaque donne un précipité d'une couleur beaucoup plus pâle ; la liqueur ammoniacale est colorée en rouge ; elle contient une proportion très-notable d'acide phosphorique et de peroxyde de fer ; elle se décolore incomplétement, en laissant déposer un précipité d'un

brun rougeâtre très-pâle, lorsqu'on expulse par la chaleur la totalité de l'ammoniaque libre ; la liqueur neutre contient encore un peu d'acide phosphorique et de peroxyde de fer.

L'hydrogène sulfuré produit immédiatement un dépôt de soufre très-divisé, qui rend la liqueur laiteuse ; la coloration jaune de la dissolution acide persiste jusqu'à ce que tout le fer soit ramené au minimum, ce qui exige, comme nous l'avons dit précédemment, des précautions spéciales.

Le sulfhydrate, employé en excès suffisant, fait passer rapidement la totalité du fer à l'état de sulfure noir. On fait toujours agir ce réactif après avoir saturé par l'ammoniaque l'acide libre de la liqueur ; on évite ainsi la décomposition d'une partie du sulfhydrate par l'acide. Le précipité est insoluble dans un excès de sulfhydrate, mais une petite quantité du sulfure de fer reste longtemps en suspension, et colore la liqueur en vert.

Le prussiate jaune donne un précipité d'un bleu très-intense ; le prussiate rouge colore la dissolution en brun verdâtre, sans produire de précipité. Ces réactions ne sont tout à fait nettes que dans les liqueurs chlorhydriques, peu acides ; elles perdent beaucoup de leur netteté en présence d'autres acides, notamment des acides azotique et sulfurique.

Le sulfocyanure de potassium, le sulfocyanhydrate d'ammoniaque, et en général tous les sulfocyanures solubles, colorent en rouge extrêmement intense la dissolution chlorhydrique de perchlorure de fer ; la coloration est encore très-sensible pour des traces tout à fait impondérables de peroxyde de fer. Les mêmes réactifs ne donnent pas cette couleur rouge avec les sels de protoxyde. En ajoutant un peu de sulfocyanure à une dissolution de protoxyde, on peut suivre aisément, par la couleur rouge, qui commence à la surface du liquide et qui s'étend peu à peu vers le fond, les progrès de la peroxydation du fer par l'oxygène de l'air.

La coloration rouge par les sulfocyanures ne se produit pas dans les dissolutions de peroxyde de fer qui contiennent des acides azotique, oxalique, phosphorique, etc., ou du moins elle n'a pas la même intensité que dans les liqueurs qui renferment l'acide chlorhydrique comme seul acide. La présence des sulfocyanures ne paraît apporter aucune modification aux caractères généraux des sels de peroxyde ; l'ammoniaque et les alcalis fixes précipitent encore la totalité de l'oxyde.

Matières organiques. — L'acide tartrique, l'acide acétique, et généralement toutes les substances organiques, s'opposent, dans des limites extrêmement variables, à la précipitation du peroxyde de fer par les alcalis, par l'ammoniaque, par les carbonates. La seule réaction qui conserve à peu près toute sa netteté est celle du sulfhydrate. Ce réactif transforme toujours en sulfure la totalité du peroxyde de fer; le sulfure se rassemble avec plus ou moins de difficulté, suivant la nature de la substance organique en présence.

On utilise quelquefois l'action de l'acide tartrique pour maintenir en dissolution ammoniacale le peroxyde de fer, et d'autres oxydes, notamment l'alumine et la glucyne; nous en citerons plus loin quelques exemples; mais, dans la plupart des cas, il faut, au contraire, prendre les plus grandes précautions, pour éviter la présence des matières organiques dans les dissolutions; ces substances compliquent les opérations analytiques bien plus souvent qu'elles ne peuvent être de quelque utilité.

Chalumeau. — On se sert assez rarement du chalumeau pour reconnaître la présence des oxydes de fer dans les minéraux, parce que les réactions de la voie humide permettent de constater avec plus ou moins de facilité non-seulement la présence du fer, mais encore son état d'oxydation. Nous indiquerons donc très-brièvement les caractères les plus saillants des oxydes de fer au chalumeau.

Avec la soude, sur le charbon et à la flamme intérieure, tous les sels de fer sont décomposés; les oxydes de fer sont réduits, au moins partiellement; on obtient une perle bien fondue, diversement colorée, suivant la nature des composés mis en expérience, et des grains de fer métallique. Il est facile de reconnaître le métal à son aspect, et surtout à sa propriété d'être attirable par le barreau aimanté.

Avec le borax, les oxydes entrent rapidement en fusion. A la flamme extérieure, et en employant une faible proportion d'oxyde, on obtient une perle colorée en rouge clair tant qu'elle est chaude, devenant incolore par refroidissement. Si la proportion de l'oxyde de fer est un peu forte, la perle est d'un rouge assez foncé tant qu'elle est à une température élevée; elle devient jaunâtre ou très-légèrement rougeâtre en se refroidissant. Lorsqu'on opère

sur le charbon, à la flamme extérieure, le contact de l'étain fait passer assez rapidement la coloration de la perle du rouge foncé au vert bouteille. A la flamme intérieure, les perles obtenues sont toujours vertes, avec ou sans addition d'étain métallique.

Avec le sel de phosphore, les caractères sont à peu près les mêmes. A la flamme extérieure, la perle est d'un rouge plus ou moins intense, suivant la proportion de l'oxyde de fer; la couleur disparaît en grande partie par le refroidissement. Le contact de l'étain métallique fait passer la couleur rouge au vert bouteille, même à la flamme extérieure, pourvu que l'étain soit employé en quantité suffisante. A la flamme intérieure, les perles rouges deviennent assez lentement vertes; la réduction du peroxyde est plus difficile à produire que dans le cas où on emploie le borax comme réactif.

On n'obtient du fer métallique ni avec le borax ni avec le sel de phosphore.

§ 2. — Dosage du fer.

La détermination exacte du fer est souvent difficile; on a presque constamment à la faire dans les conditions les plus diverses, car la plupart des minéraux, minerais et produits métallurgiques contiennent une certaine quantité de ce métal. Nous devons insister longuement sur les procédés de dosage et d'évaluation, signaler les difficultés et les causes d'erreur les plus importantes, et tracer la marche qu'il convient de suivre lorsque l'oxyde de fer est contenu dans des liqueurs azotiques ou chlorhydriques qui renferment en même temps d'autres bases ou d'autres acides.

Acide azotique. — Acide chlorhydrique. — Peroxyde de fer. —

Liqueur azotique.

Considérons d'abord le cas le plus simple, celui d'une dissolution contenant seulement du peroxyde de fer et de l'acide azotique. On pèse le fer à l'état de peroxyde fortement calciné.

On peut arriver au résultat par deux procédés.

Premier procédé. — On évapore la liqueur acide dans une capsule de porcelaine. Lorsque le volume du liquide a été suffisamment réduit, on le fait passer dans une capsule de platine pesée d'avance; on achève très-lentement l'évaporation à sec; on chauffe peu à peu la capsule jusqu'au rouge très-vif; on pèse après re-

froidissement. L'augmentation de poids de la capsule donne assez exactement le peroxyde de fer. L'oxyde adhère souvent avec force à la capsule ; on ne parvient alors à nettoyer cette dernière qu'en la faisant chauffer dans l'acide chlorhydrique concentré.

Ce procédé est, en apparence, assez simple, mais son application est délicate; le lavage de la capsule de porcelaine est long, car on ne peut employer chaque fois qu'une très-petite quantité d'eau, en raison du faible volume de la capsule de platine dans laquelle l'évaporation doit être terminée. A la fin de l'évaporation, et dans le commencement de la calcination, on a toujours à craindre que la décomposition de l'azotate ne donne lieu à des projections. C'est là une cause de perte de matière qu'on peut écarter seulement en élevant la température avec la plus grande lenteur, et en suivant avec une attention constante les progrès de la décomposition.

Second procédé. — La liqueur, un peu étendue, chauffée à 50 degrés environ, est traitée par l'ammoniaque. On verse d'abord le réactif par petites portions, afin d'éviter une réaction trop violente et des projections, jusqu'à ce que la majeure partie de l'acide libre soit saturée. On ajoute alors un grand excès d'ammoniaque; on agite vivement pendant quelques minutes; on fait tomber dans le liquide la partie du précipité qui reste adhérente aux parois de la fiole, en lavant ces parois avec de l'eau; on fait chauffer à peu près à 100 degrés pendant vingt-quatre heures; on laisse ensuite le précipité se rassembler par refroidissement.

On décante la liqueur ammoniacale, mais en la faisant passer sur un filtre, parce qu'elle tient en suspension de petits flocons d'oxyde de fer. On remplit la fiole avec de l'eau ammoniacale; on fait chauffer de nouveau à l'ébullition; on décante encore une fois, et on fait enfin passer le précipité tout entier sur le filtre[1]. On le lave pendant quelques instants avec de l'eau bouillante; on fait sécher à 100 degrés pendant au moins douze heures. Pendant la dessiccation, le précipité se contracte beaucoup, se divise en un grand nombre de petits grains irréguliers, très-durs et d'une couleur très-foncée.

[1] On ne doit pas multiplier les décantations, ce qui serait cependant très-utile pour décomposer plus complétement le sous azotate de fer, et pour enlever au précipité l'azotate d'ammoniaque dont il est encore imprégné. A chaque décantation nouvelle, l'hydrate devient plus divisé, et acquiert de plus en plus la propriété de passer à travers les pores du papier.

La plus grande partie de l'hydrate desséché peut être séparée du filtre. On brûle le papier dans une capsule de platine; on ajoute aux cendres ferrugineuses la partie qui a été détachée du filtre, on chauffe très-lentement au rouge sombre, dans une atmosphère oxydante, par exemple sous le moufle; on peut ensuite élever la température au rouge vif sans prendre de grandes précautions. On pèse le peroxyde de fer ainsi obtenu; mais avant de considérer cette détermination comme exacte, il convient d'examiner l'oxyde, de vérifier s'il ne contient plus d'eau, et s'il n'a pas été partiellement amené à l'état d'oxyde magnétique dans les derniers moments de la calcination.

Observations. — Le précipité produit par l'ammoniaque, lavé une fois par décantation, lavé ensuite pendant quelques instants sur le filtre, desséché à 100 degrés, contient une quantité variable, mais toujours très-notable, de sous-sel de peroxyde de fer, de l'hydrate de peroxyde tenant en combinaison une certaine proportion d'ammoniaque; il retient par adhérence un peu d'azotate d'ammoniaque. Il est essentiel de le chauffer d'abord très-lentement, afin d'expulser l'ammoniaque, l'acide azotique du sous-azotate, afin de décomposer l'azotate d'ammoniaque sans qu'il y ait décrépitation. Toutes les fois qu'on chauffe trop rapidement on voit les grains de peroxyde desséché décrépiter avec autant de vivacité que les cristaux de sel marin : le dosage est alors manqué, il faut recommencer toutes les opérations sur une nouvelle quantité de matière.

Lorsqu'on a réussi à porter le précipité au rouge sombre en évitant les décrépitations, il ne reste plus à expulser que l'eau combinée, les projections ne sont plus à craindre, on peut chauffer rapidement au rouge; il faut même pousser jusqu'au rouge très-vif, car à ce degré de chaleur seulement le peroxyde abandonne les dernières parties de l'eau d'hydratation.

Il est indispensable de brûler le filtre à part, afin d'éviter l'action réductive de la matière organique sur le peroxyde de fer; il est également nécessaire d'opérer dans une atmosphère oxydante jusqu'à l'expulsion totale de l'ammoniaque : dans un creuset fermé l'ammoniaque peut toujours agir partiellement comme réductif. Sur un feu de charbons trop tassés, sur la lampe à alcool, sur la flamme du gaz d'éclairage, la capsule est entourée d'une atmosphère réductrice. La calcination

lente dans une capsule ouverte, et sous le moufle, paraît seule réunir toutes les conditions désirables ; on peut régler à volonté la température, et l'atmosphère est toujours très-oxydante ; on évite aisément les décrépitations et la réduction partielle du peroxyde. Mais on n'obtient pas facilement le rouge vif, en sorte que l'oxyde de fer, calciné fortement dans une capsule et sous le moufle, retient encore fort souvent une proportion d'eau très-appréciable.

Il suffit d'un coup d'œil pour vérifier si l'oxyde retient de l'eau. L'oxyde parfaitement anhydre a tout à fait l'aspect du *fer oligiste :* il se présente en grains noirs à la surface, doués de l'éclat métallique, et d'une très-grande dureté ; pulvérisés dans un mortier d'agate, ces grains donnent une poussière d'un beau rouge violacé. Le peroxyde imparfaitement déshydraté est brun et ne présente pas l'éclat métallique ; les grains, également très-durs, donnent une poussière brune.

Lors donc que l'oxyde retiré du moufle est brun, ou bien offre encore quelques parties d'une couleur brune, on doit présumer qu'il n'a pas été suffisamment chauffé, et qu'il retient un peu d'eau combinée ; on doit le chauffer de nouveau, et très-fortement, dans un creuset de platine placé dans un creuset de terre, dans un four de calcination. On doit avoir soin de mettre dans le four des morceaux de charbon un peu gros, et de les espacer de telle manière que l'atmosphère ne soit pas réductrice. Après cette seconde calcination l'oxyde de fer est certainement anhydre, mais il peut être un mélange de peroxyde et d'oxyde magnétique, car on n'est jamais assuré de maintenir l'air en excès constant dans les gaz en mouvement dans un four chauffé au charbon.

Après avoir pesé le peroxyde, il est prudent de vérifier l'exactitude du dosage en s'assurant que l'oxyde ne renferme pas d'oxyde magnétique : on met un barreau aimanté en contact avec toutes les parties de l'oxyde calciné. Le dosage peut être considéré comme suffisamment exact lorsque le barreau n'attire qu'un très-petit nombre de grains. Si, au contraire, une proportion un peu forte de la matière est attirable à l'aimant, le poids obtenu est certainement trop faible, il faut imprégner l'oxyde d'un peu d'acide azotique, et le calciner de nouveau dans une capsule de platine, et sous le moufle.

Le peroxyde de fer fortement calciné est beaucoup moins

hygrométrique que l'alumine ; cependant il est prudent de le peser dès qu'il est refroidi : son poids augmente assez notablement lorsqu'on le laisse pendant quelque temps à l'air un peu humide.

Liqueur chlorhydrique.

Lorsque la liqueur acide proposée renferme de l'acide chlorhydrique, on doit employer pour le dosage du fer le second des deux procédés que nous venons d'exposer ; il faut suivre la même marche, s'astreindre aux mêmes précautions. La pesée du peroxyde calciné donne un résultat un peu moins exact ; l'approximation est cependant bien suffisante quand il s'agit de minerais et de produits d'art.

L'acide chlorhydrique introduit une cause de perte qui n'existe pas dans le cas où la liqueur proposée contient seulement de l'acide azotique. Le précipité produit par l'ammoniaque renferme une certaine proportion de sous-sel, de chlorhydrate basique ; il se volatilise un peu de chlorure de fer pendant la calcination. Pour limiter autant que possible cette perte, il faut employer un très-grand excès d'ammoniaque pour la précipitation, et laver le précipité à trois reprises au moins par décantation, en ayant soin de faire agir chaque fois une assez forte proportion d'ammoniaque. L'hydrate obtenu de cette manière est très-divisé, passe facilement à travers les pores du papier ; il est assez difficile de ne pas en perdre un peu dans la filtration.

Nous ne pouvons, du reste, que signaler ces difficultés et ces causes de perte : presque toujours les liqueurs acides contenant l'oxyde de fer, obtenues dans les analyses, renferment de l'acide chlorhydrique, et l'ammoniaque est le seul agent qui puisse être employé pour la précipitation.

Acide sulfurique. — Peroxyde de fer. — Lorsque la dissolution, azotique ou chlorhydrique, renferme de l'acide sulfurique, les opérations sont un peu plus compliquées. On précipite d'abord le peroxyde de fer par l'ammoniaque ; on lave le précipité deux fois au moins par décantation avec de l'eau ammoniacale ; on dissout l'hydrate dans l'acide azotique, et on recommence la précipitation par l'ammoniaque. On calcine ce second précipité après l'avoir bien lavé à l'eau bouillante, et après l'avoir séché à 100 degrés. L'oxyde de fer ainsi obtenu renferme à peine une trace d'acide sulfurique ; son poids permet de calculer assez exactement la proportion de fer contenue dans la dissolution proposée.

Il est facile de comprendre la nécessité des opérations que nous venons d'indiquer. L'ammoniaque, versée dans la liqueur acide contenant de l'acide sulfurique, précipite l'oxyde de fer en partie à l'état d'hydrate, en partie à l'état de sous-sels ; le précipité, lavé à l'eau ammoniacale et à l'eau bouillante, par décantations d'abord, sur un filtre ensuite, retient une petite quantité des sels ammoniacaux, azotate ou chlorhydrate et sulfate. En calcinant cette matière, on parvient bien à volatiliser ou à décomposer le chlorhydrate et l'azotate d'ammoniaque, à décomposer les sels basiques formés par l'oxyde de fer avec les acides azotique et chlorhydrique ; mais le sulfate d'ammoniaque et le sous-sulfate de peroxyde résistent à une température très-élevée. Si on chauffe assez fortement pour décomposer le sulfate d'ammoniaque, on ne peut pas éviter des projections. Il est donc indispensable de redissoudre dans l'acide azotique le précipité bien lavé, et de recommencer la précipitation par l'ammoniaque : la nouvelle liqueur acide ne contenant que très-peu d'acide sulfurique, le second précipité ne retient, après lavage, qu'une proportion négligeable de sulfate d'ammoniaque et de sous-sulfate de peroxyde.

Matières organiques. — Peroxyde de fer. — La marche qu'il convient de suivre pour doser le fer est entièrement différente lorsque la liqueur proposée, azotique ou chlorhydrique, renferme de l'acide oxalique, de l'acide tartrique, ou d'autres substances organiques, mêmes celles qui se produisent par l'action de l'eau régale sur le papier [1]. Il faut précipiter d'abord le fer à l'état de sulfure, et transformer ensuite ce composé en peroxyde.

A la liqueur proposée on ajoute de l'ammoniaque en faible excès, et du sulfhydrate en quantité suffisante pour donner une coloration jaune au liquide ammoniacal. On bouche la fiole, et on attend que le sulfure de fer soit bien rassemblé ; on le lave, par décantation, à deux ou trois reprises, suivant la proportion de la matière organique ; on jette le précipité sur un filtre, et on achève de le laver, en employant toujours de l'eau chargée de sulfhydrate.

[1] Lorsqu'on attaque un minéral par l'eau régale, et lorsqu'on filtre la liqueur acide sans avoir la précaution de l'étendre de beaucoup d'eau, le papier est toujours un peu attaqué, et la liqueur filtrée contient des matières organiques qui influent notablement sur les réactions.

On emplit le filtre d'eau pure, après avoir placé l'entonnoir au-dessus d'une fiole propre et vide; on ajoute peu à peu de l'acide chlorhydrique étendu, jusqu'à ce que tout le sulfure de fer soit dissous; on lave alors le papier avec de l'eau bouillante. Il ne reste sur le filtre qu'une petite quantité de soufre; tout le fer se trouve dans la liqueur acide, à l'état de protochlorure.

Cette liqueur contient une partie de l'hydrogène sulfuré qui a été produit par l'action de l'acide chlorhydrique sur le sulfure de fer et sur le sulfhydrate d'ammoniaque; de plus, elle est rendue laiteuse par du soufre très-divisé, provenant soit du sulfhydrate, soit de la décomposition partielle de l'hydrogène sulfuré. On chasse l'hydrogène sulfuré en faisant chauffer doucement; on attend que le soufre soit bien rassemblé, on le sépare par filtration : c'est seulement alors qu'il faut procéder à la peroxydation du fer. On peut employer, mais non pas indifféremment, deux agents d'oxydation, le chlore et l'acide azotique.

Ainsi que nous l'avons dit précédemment, l'emploi de l'acide azotique fait perdre une petite quantité de fer, dont le chlorure est facilement entraîné par les vapeurs d'eau et d'acide; le chlore n'offre pas le même inconvénient, et devrait, par suite, être dans tous les cas préféré à l'acide azotique. Ce dernier agent est cependant celui dont on se sert presque toujours, parce qu'on l'a sous la main, tandis que pour obtenir un dégagement de chlore, on doit monter un appareil. Nous insistons de nouveau sur la convenance d'employer le chlore, et de chauffer seulement à 30 ou 35 degrés pour expulser le gaz en excès.

Le fer étant peroxydé, on précipite par l'ammoniaque, et on pèse le peroxyde après l'avoir lavé, séché et calciné avec les précautions précédemment exposées.

Acide phosphorique. — Acide arsénique. — Peroxyde de fer. — Les dissolutions acides, azotiques ou chlorhydriques, qui contiennent les acides arsénique et phosphorique et du peroxyde de fer, renferment presque toujours de l'alumine, des terres alcalines, des oxydes métalliques divers. La série des opérations varie beaucoup avec la nature des oxydes. Considérons maintenant le cas le plus simple, et supposons que la liqueur ne contienne pas d'autre base fixe que le peroxyde de fer. On sépare assez nettement le fer des deux acides en suivant la marche que

nous venons d'indiquer pour le cas d'une liqueur contenant des matières organiques.

On sature les acides libres par l'ammoniaque, on ajoute du sulfhydrate en grand excès, et on laisse ce réactif agir pendant plusieurs heures, en ayant soin d'agiter très-fréquemment, de manière à mettre toutes les parties du précipité en suspension dans le sulfhydrate. Le fer est alors certainement en totalité à l'état de sulfure; l'acide phosphorique est en entier combiné avec l'ammoniaque, et l'arsenic à l'état de sulfosel soluble.

On attend que le sulfure de fer soit parfaitement rassemblé, on décante la liqueur, et on la remplace par de l'eau chargée de sulfhydrate; on agite à plusieurs reprises. On continue ainsi à laver le sulfure de fer avec du sulfhydrate, et par décantations, jusqu'à ce qu'on puisse espérer d'avoir enlevé au sulfure métallique, qui est assez gélatineux, la totalité du phosphate et du sulfoarséniate dont il est imprégné au moment de sa précipitation. Le nombre des décantations dépend des proportions relatives de l'oxyde de fer et des deux acides; il dépend aussi du volume de liquide qui est introduit dans la fiole après chacune des décantations, et des soins que l'on apporte dans les décantations successives à ne laisser au-dessus du sulfure qu'un volume très-faible de liquide.

Quand le sulfure est considéré comme bien lavé, on le fait passer sur un filtre, on le lave encore pendant quelque temps avec du sulfhydrate très-étendu d'eau; on le dissout ensuite sur le filtre par l'acide chlorhydrique, on peroxyde le fer, et on précipite par l'ammoniaque : on pèse le peroxyde de fer calciné au rouge vif.

Toutes les liqueurs contenant du sulfhydrate en énorme quantité sont traitées par l'acide chlorhydrique; il se produit un précipité très-volumineux qui renferme le sulfure d'arsenic mélangé avec une proportion considérable de soufre. On le traite comme nous l'avons indiqué dans le premier volume pour l'évaluation de l'arsenic, soit par différence, en prenant le poids total du précipité et en dosant le soufre sur une fraction déterminée, soit en se servant de l'appareil de Marsh, lorsque l'arsenic se trouve seulement en quantité très-faible : dans ce dernier cas on ne distingue pas le sulfure d'arsenic dans le précipité de soufre; l'appareil de Marsh sert en même temps à constater la présence de l'arsenic et à évaluer sa proportion.

La liqueur chlorhydrique ne renferme plus que l'acide phosphorique et des sels ammoniacaux, on la traite par l'ammoniaque et par le sulfate double de magnésie et d'ammoniaque; on pèse l'acide phosphorique à l'état de phosphate de magnésie.

Acide silicique. — Oxyde de fer. — On a très-fréquemment à faire l'analyse de silicates contenant du protoxyde ou du peroxyde de fer, nous en citerons plus loin quelques exemples; pour le moment nous examinerons seulement un cas particulier, l'analyse d'un silicate facilement attaquable par les acides, ne contenant pas d'autres corps que l'acide silicique et les oxydes de fer; nous supposerons de plus qu'on n'a pas intérêt à déterminer l'état d'oxydation du métal.

Le silicate porphyrisé est attaqué par l'acide azotique dans une capsule de porcelaine : on chauffe très-modérément, à 40 ou 50 degrés, jusqu'à ce que la décomposition soit complète; on évapore ensuite à siccité; on chauffe pendant vingt-quatre heures, à 97 ou 98 degrés, puis on reprend par l'acide chlorhydrique un peu concentré. Lorsque la couleur rouge de la matière desséchée a disparu, on étend d'eau et on filtre; on lave à l'eau bouillante la silice insoluble, on la sèche à 100 degrés, on la calcine, et on la pèse avec les précautions ordinaires.

Avant de procéder au dosage du fer il faut être certain que la séparation de la silice a été suffisamment nette : la silice calcinée doit être parfaitement blanche, mais ce caractère n'est pas suffisant, car il prouve seulement que l'acide chlorhydrique a dissous la totalité de l'oxyde de fer, il ne prouve nullement que la silice a été rendue tout à fait insoluble dans l'acide. Le seul caractère simple qui puisse donner à cet égard quelque indication est la rapidité avec laquelle la liqueur chlorhydrique passe à travers le papier dans la filtration.

Lorsque la liqueur acide contient un peu de silice en dissolution, elle passe d'abord rapidement à travers le filtre, mais bientôt les pores du papier sont bouchés par la silice, et le liquide coule goutte à goutte de l'entonnoir. La rapidité reste à peu près la même jusqu'à la fin de la filtration lorsque la silice a été bien complétement rendue insoluble par l'évaporation à sec. Nous devons dire que ce caractère peut souvent induire en erreur; la disposition du filtre, la forme de l'entonnoir, la tem-

pérature de la liqueur chlorhydrique, son degré de concentration, ont une grande influence sur la rapidité de l'écoulement du liquide. C'est là encore un des points si nombreux dans l'analyse minérale, où l'habitude et l'habileté de l'opérateur peuvent seules lui permettre de tirer une conclusion un peu certaine d'un fait observé.

Dans la liqueur acide le peroxyde de fer est précipité par l'ammoniaque, et pesé après calcination.

L'acide chlorhydrique attaque plus énergiquement les silicates que l'acide azotique; on est donc quelquefois forcé d'employer cet acide lorsque l'action de l'acide azotique ne suffit pas pour séparer complétement l'acide silicique de l'oxyde de fer. Les opérations sont conduites de la même manière, mais les résultats sont moins exacts. Il y a toujours une quantité très-notable de chlorure de fer entraînée par les vapeurs acides pendant l'évaporation ; on obtient pour le peroxyde de fer un poids trop faible. La certitude de perdre un peu d'oxyde de fer ne doit pas empêcher d'employer l'acide chlorhydrique pour attaquer les silicates qui résistent partiellement à l'acide azotique : il faudrait en effet, pour se servir de ce dernier acide, faire chauffer préalablement les silicates avec 1 ou 2 parties de chaux; on aurait ensuite à faire la séparation de l'oxyde de fer et de la chaux ; la séparation n'est pas très-facile, en sorte que, les opérations étant beaucoup plus longues, on n'arriverait cependant pas à un dosage plus exact de l'oxyde de fer.

Observation. — On peut diminuer beaucoup la perte de métal en modifiant un peu la marche que nous venons de tracer. On attaque le silicate par l'acide azotique, on évapore à sec, et on reprend par le même acide. On obtient ainsi une liqueur azotique qui renferme une grande partie du fer. Le résidu contient la silice de la partie décomposée du silicate ; un peu d'oxyde de fer que l'acide azotique n'a pas redissous ; la fraction du silicate qui n'a pas été décomposée par l'acide. On lave un peu le résidu, et seulement par décantation, avec de l'acide azotique faible, et on le traite par l'acide chlorhydrique concentré : on évapore à sec lorsque l'attaque du silicate paraît terminée ; on reprend par l'acide chlorhydrique. Il faut ensuite réunir les deux liqueurs acides, précipiter le peroxyde de fer par l'ammoniaque, et peser la silice et l'oxyde de fer après calcination.

Lorsque le silicate proposé n'est pas complétement attaquable par l'acide chlorhydrique, on le mélange avec un carbonate alcalin ou avec de la chaux caustique, et on chauffe au rouge. Il y a toujours avantage à employer la chaux quand il est nécessaire de doser exactement le fer; on peut, en effet, traiter la matière par l'acide azotique pour séparer la silice, tandis qu'après la fusion avec le carbonate alcalin on doit employer l'acide chlorhydrique; l'évaporation à sec donne lieu à une perte appréciable: la séparation de l'oxyde de fer et de la soude est d'ailleurs aussi difficile que celle de l'oxyde de fer et de la chaux.

Alcalis. — Oxyde de fer. — Nous devons considérer deux cas très-différents : 1° il s'agit de doser les alcalis et l'oxyde de fer contenus dans une liqueur acide, azotique ou chlorhydrique, et dans ce cas la proportion des alcalis est généralement assez faible; 2° on doit déterminer seulement l'oxyde de fer dans une dissolution qui renferme beaucoup de sels alcalins.

Premier cas. — On doit, autant que possible, conduire les opérations de l'analyse, à la suite desquelles est obtenue la liqueur acide, de telle manière qu'elle ne renferme pas d'autre acide que l'acide azotique; nous supposerons donc que la dissolution proposée est exclusivement azotique, et qu'elle contient seulement les alcalis et le peroxyde de fer.

On traite la liqueur par l'ammoniaque en excès; on fait chauffer à l'ébullition pendant plusieurs heures; on lave le précipité à deux reprises, par décantation, avec de l'eau ammoniacale. Le précipité, ainsi lavé, contient la totalité du peroxyde de fer, mais cet oxyde retient un peu d'alcalis en combinaison; il est encore imprégné d'une certaine quantité d'azotates alcalins. On le dissout dans l'acide azotique, on recommence la précipitation par l'ammoniaque, et les lavages par décantations avec de l'eau ammoniacale.

On peut, dans la plupart des cas, négliger la quantité très-faible d'alcalis et d'azotates alcalins que ce second précipité retient encore après des lavages un peu prolongés. Si, du reste, on craint que la séparation ne soit pas suffisamment nette, et si on cherche à obtenir pour l'oxyde de fer une détermination très-exacte, on doit répéter encore une fois ces opérations : dis-

solution dans l'acide azotique, précipitation par l'ammoniaque, lavages par décantations.

Lorsqu'on pense avoir obtenu l'oxyde de fer suffisamment débarrassé des alcalis, on le reçoit sur un filtre, on le sèche à 100 degrés, on le calcine, et on le pèse. Ces opérations sont longues, mais il est possible de ne pas perdre une quantité appréciable d'oxyde de fer, et de l'obtenir assez pur : l'incertitude du dosage du fer n'est pas influencée d'une manière notable par la présence des alcalis.

La détermination de ces derniers est au contraire assez difficile ; elle est d'autant plus pénible qu'on a mis plus de soins à séparer les alcalis de l'oxyde de fer. En multipliant les opérations successives, dissolution dans l'acide azotique, précipitation par l'ammoniaque, dans le but d'obtenir l'oxyde de fer à très-peu près pur, on arrive à des liqueurs ammoniacales, d'un volume considérable, renfermant les azotates alcalins avec une énorme proportion d'azotate d'ammoniaque. On doit évaporer lentement ces liqueurs jusqu'à siccité, et chauffer avec de grands ménagements le résidu de l'évaporation, de manière à décomposer l'azotate d'ammoniaque sans qu'il se produise de projections. Il faut ensuite transformer les azotates alcalins en oxalates, ceux-ci en carbonates, peser ces carbonates, les dissoudre dans l'acide chlorhydrique, et précipiter la potasse par le chlorure de platine et l'alcool. On calcule la potasse d'après le poids du chlorure double, et la soude par différence, d'après le poids des carbonates.

La série des opérations est à peu près la même lorsque la liqueur proposée contient de l'acide chlorhydrique au lieu de l'acide azotique ; la séparation de l'oxyde de fer est toujours obtenue par le moyen de précipitations successives par l'ammoniaque ; la détermination de l'oxyde métallique est encore suffisamment exacte. Au contraire, le dosage des alcalis ne peut être fait qu'avec une approximation très-douteuse. L'évaporation à sec des liqueurs ammoniacales, qui contiennent beaucoup de sel ammoniac, la calcination du résidu, font perdre une proportion très-grande des chlorures alcalins. La matière calcinée contient les métaux alcalins à l'état de chlorures. Après les avoir pesés, on les dissout dans un peu d'eau, et on procède immédiatement à la précipitation du chlorure double de platine et de potassium.

La dernière partie des opérations est donc notablement plus simple. Cet avantage ne compense pas l'inconvénient que nous avons signalé, la perte des chlorures alcalins. Il convient donc toujours d'opérer dans une liqueur ne contenant pas d'autre acide que l'acide azotique.

Second cas. — L'oxyde de fer étant seul à doser, on ne doit pas attacher une très-grande importance à ce que la liqueur acide soit plutôt azotique que chlorhydrique; le choix entre les deux acides doit être fait principalement d'après la convenance des opérations antérieures.

La liqueur acide, très-étendue, est traitée par l'ammoniaque; le précipité est purifié comme nous venons de l'indiquer, par des lavages par décantations, par dissolution dans l'acide azotique et par nouvelle précipitation par l'ammoniaque. Ces diverses opérations doivent être répétées plusieurs fois. A chaque nouvelle précipitation, l'oxyde de fer entraîne une proportion d'alcali certainement plus faible, mais on ne reconnaît à aucun caractère sensible le moment auquel on peut considérer l'oxyde de fer comme débarrassé des alcalis; l'aspect du précipité ne fournit à cet égard aucune indication certaine. Il faut évaporer à sec la liqueur qui est décantée après la troisième ou après la quatrième précipitation, calciner doucement le résidu de manière à décomposer ou à volatiliser les sels ammoniacaux. S'il ne reste aucune matière fixe dans la capsule, on peut admettre que l'oxyde de fer ne retient plus une quantité appréciable d'alcalis. Dans le cas contraire, il faut encore dissoudre au moins une fois l'oxyde de fer. Ce moyen de vérification est très-long; cependant il n'est pas permis de s'en dispenser, autant du moins que l'habitude des opérations analytiques n'a pas fait connaître avec certitude combien de précipitations successives sont nécessaires, dans chaque cas spécial, pour obtenir du peroxyde de fer tout à fait pur.

L'oxyde de fer étant obtenu bien exempt d'alcalis, on le reçoit sur un filtre, on le sèche à 100 degrés, et on le calcine avec les précautions déjà indiquées.

Observations. — Il est essentiel de ne faire passer l'oxyde de fer sur un filtre qu'après l'avoir convenablement purifié. Avant d'avoir atteint ce résultat, on doit faire de nombreuses décantations, et chaque fois faire passer le liquide ammoniacal sur le

filtre; sans cela, on s'exposerait à perdre à chaque décantation une petite quantité d'oxyde de fer. On lave chaque fois le filtre avec de l'eau bouillante, de manière à enlever au papier le sel alcalin dont il s'est imprégné. De là résulte une erreur dans le dosage; elle est à peine appréciable, mais il convient de la signaler. Les diverses fractions d'oxyde de fer qui sont arrêtées par le filtre dans les décantations successives contiennent un peu d'alcalis, qui restent dans l'oxyde calciné.

Oxyde de fer. — Terres alcalines. — On a proposé diverses méthodes pour la séparation de l'oxyde de fer et des terres alcalines. L'une d'elles s'applique seulement à la baryte et à la strontiane; les autres peuvent être employées pour toutes les terres alcalines. Nous insisterons principalement sur ces dernières. Quant à la première, fondée sur la précipitation de la baryte et de la strontiane par l'acide sulfurique dans une liqueur acide, quelques mots suffiront pour faire comprendre les difficultés qu'elle présente.

Baryte. — Oxyde de fer. — Considérons d'abord une dissolution chlorhydrique contenant seulement de la baryte et du peroxyde de fer.

A la liqueur très-étendue on ajoute peu à peu de l'acide sulfurique faible, tant qu'il produit un précipité. On évite avec le plus grand soin de mettre un excès d'acide sulfurique. La baryte est entièrement précipitée à l'état de sulfate; mais ce composé entraîne un peu de sulfate de fer. Après avoir lavé le précipité avec de l'eau acidulée par l'acide chlorhydrique, on le sèche à 100 degrés, et on le calcine au rouge sombre. On traite ensuite la matière calcinée par l'acide chlorhydrique concentré, et on fait chauffer pendant plusieurs heures, afin de redissoudre la totalité du sous-sulfate de fer, qui résiste assez longtemps à l'acide après avoir été calciné. On doit étendre de beaucoup d'eau avant de recevoir de nouveau le sulfate de baryte sur un filtre, car ce sel est notablement soluble dans l'acide concentré.

Dans les liqueurs acides on précipite l'oxyde de fer par l'ammoniaque, et on dose l'oxyde, comme nous l'avons indiqué précédemment, en négligeant la présence de l'acide sulfurique.

Lorsqu'on a employé, pour précipiter la baryte, la quantité d'acide strictement suffisante, les liqueurs qui contiennent l'oxyde de

fer renferment quelques gouttes seulement d'acide sulfurique ; la majeure partie de cet acide est accaparée par l'ammoniaque. L'oxyde de fer, lavé trois ou quatre fois par décantation avec de l'eau chargée d'ammoniaque, ne retient qu'une quantité réellement négligeable de sulfate d'ammoniaque et de sous-sulfate de fer. Si, au contraire, on a négligé pour la précipitation de la baryte la précaution, sur laquelle nous avons insisté, d'éviter tout excès d'acide sulfurique, les opérations sont plus compliquées pour le dosage du fer; il faut redissoudre le précipité produit par l'ammoniaque, après l'avoir bien lavé, et recommencer la précipitation.

La même méthode est applicable aux liqueurs acides qui renferment de l'oxyde de fer et de la strontiane; les nombres obtenus sont un peu moins exacts, parce que le sulfate de strontiane ne se forme pas aussi nettement que le sulfate de baryte, et qu'il est moins insoluble dans l'acide chlorhydrique très-étendu. On n'a, du reste, que bien rarement occasion de faire la séparation de l'oxyde de fer et de la strontiane.

Chaux et oxyde de fer. — Les méthodes que nous allons exposer et discuter pour la séparation de l'oxyde de fer et de la chaux sont applicables aux autres terres alcalines. Nous prenons la chaux comme exemple, afin d'abréger autant que possible l'exposé des opérations. Les diverses méthodes peuvent être divisées en deux catégories. Dans les unes, on précipite d'abord le peroxyde de fer par l'ammoniaque; on purifie ensuite le précipité, afin de compléter la séparation, qui est toujours imparfaite par l'action de l'ammoniaque. Dans les autres, on cherche à obtenir d'abord la séparation nette, en opérant différemment suivant que la liqueur proposée est azotique ou chlorhydrique.

Précipitation par l'ammoniaque.

Supposons l'oxyde de fer et la chaux contenus dans une liqueur acide, assez étendue, ne renfermant pas d'autre base et pas d'autre acide que l'acide azotique ou l'acide chlorhydrique.

On sature l'acide ou les acides par l'ammoniaque; on lave le précipité par décantation, à deux ou trois reprises, avec de l'eau ammoniacale. Il est nécessaire, comme nous l'avons déjà dit pour le dosage du fer, de faire passer sur un filtre toutes les liqueurs ammoniacales. Le précipité obtenu est très-complexe. Il contient : l'oxyde de fer hydraté, libre en partie, mais combiné partielle-

ment avec l'ammoniaque, avec la chaux, avec une petite quantité d'acides; des sels ammoniacaux et des sels de chaux, retenus seulement par adhérence; du carbonate de chaux, provenant du carbonate que renferme souvent l'ammoniaque ou du carbonate qui se forme pendant les opérations par l'absorption de l'acide carbonique de l'air. Les proportions de ces divers composés sont variables entre les limites les plus étendues, mais tous se trouvent généralement en quantité appréciable dans le précipité produit par l'ammoniaque.

En traitant ce précipité comme nous l'avons indiqué pour le cas des liqueurs acides contenant seulement de l'oxyde de fer, on n'arriverait pour l'oxyde métallique, et par conséquent aussi pour la chaux, qu'à des nombres incertains, presque toujours inexacts. La purification du peroxyde de fer peut être faite de différentes manières :

1° Par dissolutions dans l'acide azotique et par précipitations successives par l'ammoniaque;

2° Par calcination au rouge, suivie d'un traitement par l'acide acétique très-étendu;

3° Par dissolution dans l'acide azotique, évaporation à siccité, décomposition de l'azotate de fer par une calcination modérée, traitement par l'azotate d'ammoniaque;

4° Par dissolution dans l'acide chlorhydrique, et précipitation du fer à l'état de sulfure par l'hydrogène sulfuré et l'ammoniaque.

1° *Dissolutions et précipitations successives.* — On doit opérer comme nous l'avons déjà dit pour la séparation de l'oxyde de fer et des alcalis; il faut faire passer sur le même filtre toutes les liqueurs décantées, en ayant soin de laver immédiatement le filtre avec de l'eau bouillante.

La purification du peroxyde de fer est obtenue bien plus difficilement que dans le cas des alcalis, parce qu'il est impossible d'éviter la présence d'un peu de carbonate d'ammoniaque dans les liqueurs ammoniacales successives. Il peut même arriver que la purification ne fasse aucun progrès lorsque l'ammoniaque employée contient du carbonate d'ammoniaque.

De plus, le moyen de vérification que nous avons fait connaître pour les alcalis, l'évaporation à sec de la liqueur ammoniacale décantée et la calcination du résidu, n'a plus la même valeur dans le cas que nous considérons maintenant; le précipité produit par

l'ammoniaque peut encore contenir une quantité notable de carbonate de chaux et de chaux combinée avec le peroxyde de fer, alors que la liqueur décantée ne renferme plus trace appréciable de chaux. On n'est jamais certain d'obtenir de l'oxyde de fer exempt de chaux, même lorsqu'on a multiplié les opérations.

On considère l'oxyde de fer comme *à peu près* pur à la troisième ou à la quatrième précipitation (suivant la proportion de chaux contenue dans la liqueur proposée) lorsque l'ammoniaque employée est exempte de carbonate, et lorsqu'on a pris les précautions nécessaires pour éviter à peu près complétement le contact de l'air avec les liqueurs ammoniacales. L'oxyde de fer est alors reçu sur le filtre qui a servi dans les nombreuses décantations ; il est ensuite séché, calciné et pesé.

Pour la détermination de la chaux, il faut concentrer les liqueurs ammoniacales, et les traiter par l'oxalate d'ammoniaque. La chaux est pesée à l'état caustique.

2° *Calcination. — Acide acétique.* — Le précipité produit par l'ammoniaque, lavé deux fois par décantation, est reçu sur le filtre, séché, et séparé autant que possible du papier; ce dernier est brûlé dans une capsule de platine, dans laquelle on calcine ensuite le précipité, en chauffant progressivement jusqu'au rouge. L'oxyde de fer impur, retiré de la capsule, est porphyrisé, et mis en digestion pendant douze ou quinze heures dans de l'eau froide, acidulée par l'acide acétique.

Cet acide faible dissout aisément la plus grande partie de la chaux, et laisse insoluble la majeure partie du peroxyde de fer. La chaux qui provient de la décomposition du carbonate est rapidement dissoute; la calcination au rouge ne séparant pas de l'oxyde de fer la chaux qui s'était combinée avec lui par voie humide, l'acide faible laisse indissoute cette fraction de la terre alcaline, ou bien dissout en même temps l'oxyde de fer combiné avec la chaux.

La purification de l'oxyde de fer par l'acide acétique faible, agissant après calcination au rouge, manque donc nécessairement de netteté. On doit chercher à ne pas dissoudre de fer, au risque de laisser avec l'oxyde métallique une quantité plus grande de la terre alcaline, parce que la présence de l'oxyde de fer dans la liqueur acétique gêne beaucoup la précipitation de la chaux par l'oxalate d'ammoniaque. Ce résultat n'est pas facilement obtenu,

car l'acide très-faible et froid dissout généralement au moins une trace d'oxyde de fer.

L'oxyde métallique, indissous par l'acide acétique, est reçu sur le filtre sur lequel on a fait passer les liqueurs ammoniacales (des premières décantations); il est lavé avec de l'eau froide, séché et calciné; son poids ne donne pas exactement le dosage du fer. Bien que l'oxyde calciné retienne probablement un peu de chaux, on ne peut pas affirmer que son poids soit trop fort, puisque l'acide acétique a dissous une petite quantité d'oxyde de fer.

Avant de précipiter la chaux par l'oxalate d'ammoniaque, il faut examiner la liqueur acétique, la traiter par l'ammoniaque et le sulfhydrate, séparer le sulfure de fer [1], décomposer le sulfhydrate par l'acide chlorhydrique, chauffer pour chasser l'hydrogène sulfuré et pour rassembler le soufre, filtrer de nouveau, et enfin réunir la liqueur acide aux liqueurs ammoniacales qui renferment la majeure partie de la chaux. On précipite enfin la terre alcaline par l'oxalate d'ammoniaque, et on la pèse à l'état caustique. Le poids obtenu est trop faible, car il n'y a aucune cause de compensation aux pertes qui sont inévitables dans des opérations aussi longues.

Lorsqu'on néglige de décomposer le sulfhydrate d'ammoniaque par l'acide chlorhydrique avant de réunir les diverses liqueurs qui contiennent la chaux, il faut doser cette base à l'état de sulfate, ce qui expose encore à des pertes appréciables [2].

3° *Acide azotique. — Evaporation à sec.* — Le précipité d'oxyde de fer impur, lavé à deux ou trois reprises par décantation, est reçu sur le filtre, séché à 100 degrés, séparé autant que possible du papier; ce dernier est brûlé dans une capsule de porcelaine; le précipité est réuni aux cendres ferrugineuses, et traité par l'acide azotique; on chauffe doucement jusqu'à dissolution à très-peu près complète de l'oxyde de fer; on évapore

[1] Quand le précipité est un peu notable, il faut transformer le sulfure de fer en peroxyde, et ajouter son poids à celui de l'oxyde insoluble dans l'acide acétique.

[2] Le procédé que nous venons d'exposer ne permet d'obtenir que des résultats approchés pour l'oxyde de fer et pour la chaux; les nombres obtenus sont moins exacts lorsque la liqueur proposée contient de l'acide chlorhydrique. En effet, le précipité produit par l'ammoniaque retient alors une certaine quantité de chlorure de calcium : pendant la calcination au rouge il y a certainement perte appréciable de chlorure par volatilisation. Cette cause de perte ne se présente pas dans le cas d'une liqueur azotique : l'azotate de chaux, retenu par le précipité, étant décomposé sans aucune perte par la calcination.

lentement à sec; on chauffe très-progressivement le résidu jusque vers 160 ou 170 degrés, tant qu'il se dégage des vapeurs rutilantes. Lorsque la capsule est refroidie, on en retire la matière calcinée, on la pulvérise dans un mortier d'agate, et on l'introduit dans une fiole contenant une dissolution presque saturée d'azotate d'ammoniaque.

Une partie de la matière adhère fortement aux parois de la capsule; on cherche à la détacher en la mouillant avec un peu d'azotate d'ammoniaque dissous dans l'eau, et en frottant avec le doigt; on lave aussi bien que possible la capsule et le mortier d'agate avec la même dissolution. Tous ces liquides doivent être mis dans la fiole [1].

On fait chauffer à l'ébullition aussi longtemps qu'il se dégage de l'ammoniaque. La chaux est alors en entier dans la liqueur, et l'oxyde de fer reste en totalité indissous. Nous avons déjà expliqué les réactions qui ont lieu dans ces opérations : l'azotate de fer est décomposé, au moins en grande partie, et transformé en peroxyde ou en sous-azotate, insoluble dans l'eau et dans l'azotate d'ammoniaque; l'azotate de chaux est toujours partiellement décomposé par la calcination à 170 degrés, en raison de a présence du peroxyde de fer, qui agit comme matière poreuse. L'azotate d'ammoniaque est lentement décomposé par la chaux caustique, en sorte qu'en faisant chauffer à l'ébullition jusqu'à ce qu'il ne se produise plus d'ammoniaque, on est certain de redissoudre la totalité de la terre alcaline.

Le peroxyde de fer, insoluble, est reçu sur le filtre qui a servi pour les premières décantations; il est lavé à l'eau bouillante, séché à 100 degrés, calciné et pesé. La chaux est précipitée par l'oxalate d'ammoniaque, soit séparément dans la dernière dissolution, qui contient beaucoup d'azotate d'ammoniaque, et dans les premières liqueurs ammoniacales, soit en une seule fois après concentration de toutes les liqueurs qui contiennent cette base.

Ce procédé de purification donne des résultats assez exacts;

[1] On ne parvient pas toujours à nettoyer parfaitement la capsule; il faut alors la laver avec de l'acide chlorhydrique chauffé à 60 ou 70 degrés; on traite la liqueur acide par l'ammoniaque; on considère comme du peroxyde de fer pur le précipité produit : on le réunit avec l'oxyde de fer obtenu ultérieurement. De même aussi la liqueur ammoniacale est traitée par l'oxalate, et le précipité est reçu sur un filtre, sur lequel on recevra plus tard l'autre partie de l'oxalate de chaux.

la séparation de la chaux est nette lorsque les opérations sont convenablement conduites, il ne reste avec l'oxyde de fer qu'une quantité de chaux extrêmement faible, tout à fait négligeable lorsqu'on a eu soin de porphyriser l'oxyde de fer avant de le traiter par la dissolution saturée d'azotate d'ammoniaque.

4° *Acide chlorhydrique. — Hydrogène sulfuré. — Ammoniaque.* — Le précipité produit par l'ammoniaque, lavé par décantations avec de l'eau ammoniacale, est dissous dans l'acide chlorhydrique; la dissolution est étendue de beaucoup d'eau. Nous avons déjà dit qu'il est nécessaire de faire passer à travers un filtre les liqueurs ammoniacales décantées, et qu'on doit laver le filtre à l'eau bouillante après chaque décantation; l'oxyde de fer qui est arrêté par le papier retient une certaine quantité de chaux. Dans le procédé de purification dont nous nous occupons maintenant, il est facile de dissoudre l'oxyde de fer sur le filtre par l'acide chlorhydrique; il ne faut donc pas attacher d'importance à ne décanter que des liqueurs ammoniacales presque limpides; on doit seulement opérer de telle manière que la majeure partie de l'oxyde de fer impur reste dans la fiole, parce qu'il est plus facile de dissoudre cet oxyde dans la fiole que sur le filtre.

On réunit les deux liqueurs chlorhydriques, qui renferment alors la totalité de l'oxyde de fer, et la chaux qui a été entraînée sous divers états dans la précipitation par l'ammoniaque; on fait arriver un courant rapide d'hydrogène sulfuré, et on sature peu à peu par l'ammoniaque l'acide chlorhydrique et l'hydrogène sulfuré. Lorsque ce dernier réactif est en excès relativement à l'ammoniaque jusqu'au moment où tout le fer est précipité à l'état de sulfure, la chaux est bien en totalité à l'état de chlorure de calcium; il ne reste plus, pour arriver à une séparation parfaitement nette, qu'à laver le sulfure de fer avec de l'eau chargée de sulfhydrate.

Le lavage n'est pas très-long dans le cas actuel, parce que généralement la liqueur chlorhydrique, dans laquelle on fait arriver l'hydrogène sulfuré, ne contient pas une proportion considérable de chaux; le sulfure de fer, obtenu dans une liqueur étendue, n'est imprégné que d'une très-petite quantité de chlorure de calcium. On peut ordinairement laver le sulfure de fer sur le filtre seulement, et éviter les décantations, qui augmentent toujours beaucoup le volume des liqueurs.

Le sulfure de fer, convenablement lavé, est dissous sur le filtre par l'acide chlorhydrique faible, et transformé en peroxyde par les opérations que nous avons déjà indiquées.

Pour le dosage de la chaux on peut procéder de deux manières différentes : 1° réunir les liqueurs ammoniacales à celle qui contient du sulfhydrate, précipiter la chaux par l'oxalate, et peser cette terre alcaline à l'état de sulfate ; 2° décomposer le sulfhydrate par l'acide chlorhydrique, séparer le soufre par filtration, saturer l'acide par l'ammoniaque, concentrer toutes les liqueurs ammoniacales, précipiter enfin la chaux par l'oxalate ; on peut dans ce cas peser la terre alcaline à l'état caustique. La longueur des opérations et l'exactitude du dosage de la chaux sont à peu près les mêmes dans les deux cas.

Le quatrième procédé de purification de l'oxyde de fer précipité par l'ammoniaque est d'une application facile, et conduit à des nombres suffisamment exacts pour l'oxyde de fer et pour la chaux ; il est certainement préférable au troisième (acide azotique, évaporation à sec, etc.), lorsque l'oxyde de fer est en quantité un peu forte.

Séparation directe.

Au lieu de traiter d'abord la liqueur acide proposée par l'ammoniaque, et de purifier ensuite le précipité obtenu, on peut appliquer à la liqueur acide l'un des deux derniers procédés de purification de l'oxyde de fer. Les opérations sont plus délicates lorsque l'oxyde de fer et la chaux sont tous les deux en quantité un peu grande ; mais on peut obtenir des résultats tout aussi exacts en prenant quelques précautions spéciales sur lesquelles nous devons insister. On doit adopter l'un ou l'autre des deux procédés, suivant l'acide que contient la liqueur.

Liqueur azotique. — On évapore lentement à sec ; on chauffe le résidu à 160 ou 170 degrés, tant qu'il se dégage des vapeurs rutilantes ; on détache la matière calcinée de la capsule, on la porphyrise, et on la traite par une dissolution saturée d'azotate d'ammoniaque : on chauffe à l'ébullition jusqu'à ce qu'il ne se dégage plus de vapeurs ammoniacales ; la partie insoluble est reçue sur un filtre et lavée avec de l'eau bouillante.

La séparation de la chaux est rarement complète, l'oxyde de fer retient encore une quantité de chaux fort appréciable ; il faut sécher l'oxyde sur le filtre, le séparer le plus possible du papier, brûler ce dernier, réunir les cendres ferrugineuses à l'oxyde, dis-

soudre dans l'acide azotique. On doit ensuite, une seconde fois, évaporer à siccité, calciner le résidu à 160 degrés environ, et faire chauffer à l'ébullition dans une dissolution saturée d'azotate d'ammoniaque. L'oxyde de fer indissous est alors suffisamment pur; on le pèse après l'avoir lavé, séché et calciné.

On réunit les deux dissolutions d'azotate d'ammoniaque, qui contiennent toute la chaux; on précipite la terre alcaline par l'oxalate d'ammoniaque, on la pèse à l'état caustique.

Lorsque la liqueur proposée, renfermant beaucoup de fer, contient une proportion considérable de chaux, le second traitement par l'acide azotique, l'évaporation à sec, etc..., ne suffisent pas pour enlever à l'oxyde de fer la totalité de la chaux, il convient de répéter une troisième et même une quatrième fois toute la série des opérations. Dans le cas, au contraire, où la liqueur acide ne renferme que très-peu d'oxyde de fer, ou bien très-peu de chaux, un seul traitement suffit ordinairement pour produire une séparation suffisamment nette des deux bases.

Liqueur chlorhydrique.— On précipite le fer à l'état de sulfure en suivant la marche précédemment indiquée; on fait arriver de l'hydrogène sulfuré en grand excès dans la liqueur acide très-étendue; on sature peu à peu par l'ammoniaque. Quand le précipité est parfaitement rassemblé, on décante la liqueur; on la remplace par de l'eau chargée de sulfhydrate, on agite vivement pendant quelques minutes, et on attend de nouveau que le sulfure soit rassemblé en totalité au fond de la fiole. En répétant plusieurs fois ces décantations, on parvient à enlever au sulfure métallique le chlorure de calcium dont il est imprégné au moment de sa formation. On obtient par conséquent une séparation bien nette de la chaux, car la terre alcaline reste en totalité à l'état de chlorure, si on a l'attention d'éviter tout excès d'ammoniaque dans la précipitation.

Le nombre des décantations qui sont nécessaires dépend du volume de sulfure, et surtout de la quantité de chaux contenue dans la liqueur proposée. Dans certains cas, par exemple après la séparation des oxydes de fer et de manganèse par le carbonate de chaux, il ne faut pas moins de sept ou huit décantations pour laver complétement le sulfure de fer. Ces nombreuses décantations n'offrent d'inconvénient que pour le dosage de la chaux; on peut donc les multiplier toutes les fois qu'il s'agit de doser

seulement le fer. S'il faut, au contraire, déterminer la proportion de la terre alcaline, il est nécessaire de limiter le plus possible le volume des liqueurs dans lesquelles il faudra chercher la chaux.

Dans ce cas, on lave le sulfure de fer seulement une fois par décantation, on le dissout ensuite dans l'acide chlorhydrique, et on recommence la précipitation par l'hydrogène sulfuré et par l'ammoniaque : deux décantations suffisent presque toujours pour enlever à ce second précipité les dernières traces de chlorure de calcium.

Le sulfure de fer étant obtenu suffisamment pur, on le transforme en peroxyde, en suivant la marche que nous avons déja indiquée; on pèse le fer à l'état de peroxyde calciné. Dans les liqueurs très-chargées de sulfhydrate, contenant la chaux, on précipite la terre alcaline par l'oxalate d'ammoniaque, et on la pèse à l'état de sulfate. Comme le volume de ces liqueurs est déjà très-considérable, il vaut mieux ne pas décomposer le sulfhydrate par l'acide chlorhydrique avant de procéder à la précipitation de la chaux.

Oxyde de fer. — Alumine. — L'alumine et le peroxyde de fer se trouvent ensemble dans un très-grand nombre de minéraux, de minerais et de produits d'art : on a presque constamment à faire leur séparation. La plupart des chimistes qui ont travaillé l'analyse des substances minérales se sont occupés de cette question, et cependant on n'a proposé jusqu'à présent aucune méthode simple et suffisamment exacte pour séparer les deux oxydes, ou même seulement pour évaluer leurs proportions.

Nous exposerons les principales méthodes qui ont été proposées, et nous insisterons principalement sur les difficultés et sur les causes d'erreur que présente leur application.

Nous prenons la question dans sa plus simple expression; nous supposons l'alumine et le peroxyde de fer contenus dans une dissolution azotique ou chlorhydrique un peu étendue.

Première méthode. — On mesure le volume de la liqueur acide; on rend le liquide aussi homogène que possible par l'agitation, et on le divise en deux parties égales ; dans l'une d'elles on détermine l'alumine et l'oxyde de fer ensemble ; dans l'autre on

dose seulement l'oxyde de fer : l'alumine est évaluée par différence.

Alumine et oxyde de fer. — Pour la détermination des deux oxydes réunis, on opère comme nous l'avons indiqué pour l'alumine seule, ou pour le peroxyde de fer seul. On verse de l'ammoniaque en excès dans la liqueur, on chauffe à l'ébullition, on lave le précipité par décantation, à deux ou trois reprises, en employant de l'eau chargée d'ammoniaque. Les deux oxydes sont précipités ensemble ; la précipitation de l'alumine est même notablement plus nette que lorsque cette terre est la seule base fixe contenue dans une liqueur acide. Le précipité est reçu sur un filtre, séché à 100 degrés, calciné au rouge vif, et pesé. Le nombre obtenu est assez exact lorsque la liqueur proposée contient l'acide azotique seulement, tandis que dans le cas d'une liqueur chlorhydrique on évite difficilement une faible perte, par suite de la volatilisation des chlorures.

Oxyde de fer.— On ajoute un peu d'acide tartrique à la fraction de la liqueur dans laquelle on cherche seulement à doser l'oxyde de fer ; on sature les acides par l'ammoniaque ; la quantité d'acide tartrique doit être telle que l'ammoniaque ne produise aucun précipité. On verse un petit excès de sulfhydrate d'ammoniaque dans la liqueur ammoniacale ; on bouche la fiole, et on attend que le sulfure de fer soit parfaitement rassemblé ; on décante alors la liqueur claire, et on la remplace par de l'eau chargée de sulfhydrate d'ammoniaque, et tenant seulement quelques décigrammes d'acide tartrique en dissolution. On achève ensuite de laver le sulfure de fer, en procédant toujours par décantations, avec de l'eau chargée faiblement de sulfhydrate.

Lorsqu'on pense avoir enlevé au sulfure de fer le tartrate d'ammoniaque et le sel d'alumine dont il était d'abord imprégné, on le reçoit sur un filtre et on le transforme en peroxyde : on pèse cet oxyde après calcination au rouge vif. En comparant les nombres obtenus dans les deux séries d'opérations, on calcule l'alumine par différence.

Observations.— Nous avons conseillé de diviser en deux parties égales la liqueur acide proposée : l'égalité des deux fractions est commode pour les calculs, mais elle n'a pas d'importance pour l'application du procédé ; on doit même, dans certains cas, faire les deux séries d'opérations sur des volumes très-inégaux. Ainsi,

par exemple, lorsque la proportion de l'alumine est très-grande relativement à celle du peroxyde de fer, il importe beaucoup de réserver la plus grande partie de la liqueur pour le dosage de l'oxyde de fer.

La précipitation du fer à l'état de sulfure est très-nette, l'alumine reste bien en entier dissoute lorsqu'on a employé une quantité suffisante d'acide tartrique ; le dosage de l'oxyde de fer peut donc être aussi exact que s'il s'agissait d'une dissolution ne renfermant pas d'alumine.

Le degré d'exactitude qu'on peut espérer pour l'alumine dépend principalement de l'homogénéité du liquide au moment où les deux fractions du volume total sont mesurées, et des précautions qui sont prises pour peser d'abord les deux oxydes ensemble, et ensuite l'oxyde de fer seul.

Les résultats sont en général bien suffisants pour les minerais et pour les produits d'art, lorsque l'alumine et l'oxyde de fer sont tous les deux en quantité un peu notable. Ils sont trop peu rigoureux pour les minéraux cristallisés dont on veut établir la formule. Ils sont même insuffisants dans les analyses industrielles, lorsque l'alumine est en petite quantité relativement à l'oxyde de fer. Dans ce cas, en effet, on n'a qu'une faible différence entre les poids obtenus dans les deux séries d'opérations ; on ne sait pas si on doit l'attribuer exclusivement à des erreurs commises, ou si on doit la considérer comme représentant approximativement l'alumine.

Les résultats seraient, dans tous les cas, plus exacts s'il était possible d'opérer sur la liqueur tout entière, de précipiter d'abord l'alumine et l'oxyde de fer ensemble, de les peser, de les redissoudre ensuite dans un acide, pour précipiter enfin le fer seul à l'état de sulfure. L'alumine et l'oxyde de fer fortement calcinés ne sont pas facilement dissous par l'acide chlorhydrique concentré ; on n'obtient tout le fer en dissolution qu'après avoir soumis les oxydes calcinés à l'action de l'hydrogène au rouge : il est alors inutile de précipiter le fer à l'état de sulfure ; on est conduit à faire la séparation des deux oxydes par une méthode entièrement différente.

Seconde méthode. — La potasse forme avec l'alumine, par voie humide et par voie sèche, des composés entièrement solubles

dans l'eau et dans une dissolution alcaline : cette propriété peut être utilisée, bien que très-difficilement, pour la séparation de l'alumine et de l'oxyde de fer. On ne peut opérer que par voie sèche, car par voie humide la potasse, employée même en dissolution très-concentrée, n'enlève pas la totalité de l'alumine au peroxyde de fer.

La liqueur acide proposée est d'abord traitée par l'ammoniaque : on pèse ensemble l'alumine et le peroxyde de fer, calcinés au rouge vif. On porphyrise les oxydes, et on pèse les oxydes porphyrisés et calcinés de nouveau, afin de constater la fraction qui a pu être perdue dans la porphyrisation. On fait fondre au creuset d'argent quatre parties de potasse pure ; on laisse refroidir ; on met les oxydes à la surface de l'alcali, et on chauffe de nouveau au-dessus du rouge sombre ; on maintient le creuset, pendant un quart d'heure ou vingt minutes, au degré de chaleur le plus élevé que le creuset puisse supporter, en agitant presque constamment avec la spatule. On laisse refroidir, et on traite par l'eau : l'oxyde de fer reste insoluble, retenant une certaine quantité d'alcali, même après des lavages très-prolongés faits avec de l'eau bouillante ; l'alumine se dissout intégralement.

Le dosage de l'alumine dans la liqueur alcaline présente de trop grandes difficultés, et d'ailleurs on n'est jamais certain de la pureté absolue de la potasse : ce réactif renferme souvent un peu d'alumine : il faut donc seulement doser le fer, et calculer l'alumine par différence.

L'oxyde de fer, bien lavé à l'eau bouillante, est dissous dans l'acide chlorhydrique concentré ; la dissolution, très-étendue d'eau, est traitée par l'ammoniaque : le précipité d'oxyde de fer peut être considéré comme suffisamment exempt d'alcali ; après l'avoir bien lavé, on le sèche, on le calcine au rouge vif, et on le pèse.

Observations. — Cette seconde méthode comparée à la première a le désavantage d'exiger des lavages très-longs ; de plus, elle offre le même inconvénient, l'alumine est déterminée par différence ; il est impossible de constater une petite quantité d'alumine en présence de beaucoup d'oxyde de fer.

Troisième méthode. — On obtient des résultats plus satisfaisants en pesant les deux oxydes ensemble, en réduisant l'oxyde

de fer par l'hydrogène, et en dissolvant ensuite le fer métallique par un acide assez faible pour ne pas attaquer l'alumine, longtemps et fortement calcinée.

L'alumine et le peroxyde de fer sont précipités par l'ammoniaque, lavés, calcinés et pesés avec les précautions ordinaires. Les deux oxydes sont pulvérisés, calcinés de nouveau, et pesés. S'il y a eu perte de matière dans la pulvérisation, la seconde pesée fournit le nombre nécessaire pour qu'on puisse rapporter à la liqueur proposée les résultats qui seront obtenus sur les oxydes pulvérisés.

Les oxydes sont placés dans une nacelle en platine, pesée ou tarée avec exactitude; celle-ci est introduite dans un tube de porcelaine disposé horizontalement dans un four à réverbère ; on fait arriver dans le tube un courant rapide d'hydrogène pur et sec : lorsque l'air a été complétement expulsé de l'appareil, on chauffe progressivement au rouge, en faisant toujours arriver le gaz avec rapidité. On ne peut pas reconnaître avec netteté à quel moment la réduction est terminée; il convient de chauffer au rouge une demi-heure au moins après qu'on a cessé de distinguer la présence de la vapeur d'eau dans le gaz qui sort de l'appareil. On enlève alors les charbons, et on laisse le tube revenir à la température ordinaire, en continuant jusqu'à la fin de faire arriver l'hydrogène, avec une rapidité telle que l'air extérieur ne puisse pas rentrer dans le tube. On retire la nacelle, et on pèse.

La perte de poids donne *approximativement* l'oxygène qui a été enlevé au peroxyde de fer: on peut donc calculer avec quelque approximation le peroxyde de fer lui-même, et évaluer l'alumine par différence. Ces calculs ne peuvent pas donner des nombres très-exacts, en voici les raisons :

L'hydrogène est rarement obtenu tout à fait pur, il est presque toujours mélangé d'un peu d'hydrogène carboné, d'hydrogène arsénié, d'hydrogène sulfuré, etc., suivant la pureté plus ou moins grande du zinc employé à la préparation du gaz. Le fer ne se trouve pas en entier à l'état métallique, il est en partie à l'état de carbure, de sulfure, d'arséniure. De plus, la décomposition de l'hydrogène carboné produit le dépôt d'une petite quantité de carbone sur les parois de la nacelle et sur les matières qu'elle contient : l'impureté de l'hydrogène fait donc trouver, pour la perte de poids de l'oxyde de fer, un nombre trop faible.

D'un autre côté, l'alumine précipitée par l'ammoniaque, et fortement calcinée après pulvérisation, est extrêmement légère; elle est en partie entraînée hors de la nacelle par le courant gazeux, auquel il est indispensable de donner une certaine rapidité pour obtenir la réduction facile et totale du peroxyde de fer : cet entraînement partiel de l'alumine tend à faire trouver un nombre trop fort.

Ces deux causes d'erreur, de signes contraires, sont très-faibles lorsque l'opération est conduite avec les soins convenables ; elles peuvent se compenser en grande partie, et par conséquent il est possible que la perte de poids constatée dans l'hydrogène donne très-exactement l'oxygène du peroxyde de fer ; mais on n'est jamais assuré d'atteindre ce résultat. Il est donc toujours prudent de considérer comme un peu incertain le nombre obtenu par la réduction, et de faire le dosage du peroxyde de fer.

La matière retirée de la nacelle est introduite dans une fiole, dans laquelle on met au moins un litre d'eau et une trentaine de gouttes d'acide azotique pur : le fer se dissout lentement à froid, et on peut suivre le progrès de l'action de l'acide par les bulles gazeuses très-fines qui se dégagent. Lorsque le dégagement cesse presque complétement, on ajoute quelques gouttes d'acide. La dissolution du fer est certainement complète lorsqu'on ne voit plus aucune bulle se dégager par l'agitation de la matière indissoute. La coloration de cette matière ne peut donner aucune indication, car elle est encore grise, et même presque noire, après la dissolution de tout le fer métallique : cette teinte plus ou moins foncée est due au charbon qui est toujours mélangé avec l'alumine lorsqu'on n'a pas pu produire de l'hydrogène rigoureusement pur, ce qui est le cas le plus ordinaire.

L'alumine qui a été calcinée très-fortement et pendant plusieurs heures n'est pas sensiblement attaquée à froid par l'acide azotique étendu d'une proportion d'eau aussi grande, en sorte qu'on arrive, sinon facilement, du moins sans difficulté insurmontable, à la séparation très-nette des deux oxydes.

L'alumine indissoute est reçue sur un filtre, lavée à l'eau froide, séchée et calcinée; elle est parfaitement blanche lorsque les opérations ont été bien conduites : quand elle est colorée en rouge, même très-pâle, on est averti que la séparation a été man-

quée, il faut recommencer toutes les opérations. L'alumine, blanche après calcination, est pesée; mais son poids ne donne pas exactement la proportion de l'alumine contenue dans la liqueur proposée : il y a eu perte d'alumine pendant la réduction, l'acide azotique a pu dissoudre une petite fraction de la terre; le poids de l'alumine calcinée est donc probablement trop faible : on obtient une plus grande exactitude en dosant le fer, et en calculant l'alumine par différence.

Le fer est contenu à l'état d'azotate de protoxyde dans la liqueur azotique très-étendue et très-faiblement acide : on ajoute de l'acide azotique, on fait chauffer pendant plusieurs heures à l'ébullition, de manière à peroxyder complétement le protoxyde; on précipite par l'ammoniaque, et on pèse le peroxyde de fer calciné. En comparant son poids à celui des deux oxydes qui ont été soumis à l'action de l'hydrogène, on calcule l'alumine avec une exactitude plus grande que celle qui peut être obtenue par la pesée directe de cette terre.

Observations. — La méthode que nous venons d'exposer est d'une application un peu délicate; elle ne donne des résultats exacts que lorsqu'on a pu prendre l'habitude de l'employer: c'est là, du reste, un reproche qu'on peut faire à la plupart des procédés analytiques. La difficulté la plus grande se trouve dans la dissolution complète du fer métallique par un acide trop faible pour attaquer l'alumine calcinée : on la surmonte assez facilement en faisant agir progressivement l'acide azotique, ainsi que nous l'avons indiqué. Lorsqu'on emploie d'une seule fois la quantité d'acide nécessaire pour dissoudre tout le fer, l'acide dissout en même temps un peu d'alumine, et on n'est pas ensuite prévenu de l'erreur qui en résulte par la couleur du peroxyde de fer, car cette couleur n'est pas sensiblement modifiée par une petite quantité d'alumine.

L'avantage principal de cette méthode est de permettre de faire la séparation réelle de l'alumine et du peroxyde de fer : on voit et on pèse approximativement l'alumine, bien qu'il soit plus exact de l'évaluer par différence.

De plus, la cause la plus importante de perte pour l'alumine est l'entraînement de cette terre par le courant d'hydrogène pendant la réduction : son influence est d'autant moins grande, que la proportion de l'oxyde de fer est plus forte; la pesée directe de

l'alumine est plus exacte à mesure que cette base est en quantité plus faible, tandis que dans les deux premières méthodes l'incertitude devient au contraire bien plus grande.

Nous avons indiqué l'emploi de l'acide azotique pour dissoudre le fer métallique; on doit préférer cet acide à l'acide chlorhydrique, parce que le dosage du fer est plus exact quand on fait agir l'ammoniaque sur une liqueur azotique. Dans certains cas spéciaux il est nécessaire de se servir d'acide chlorhydrique; il dissout aussi aisément le fer métallique, et laisse l'alumine assez nettement insoluble, pourvu qu'on ait soin de le faire agir progressivement, presque goutte à goutte, en présence d'un volume considérable d'eau froide.

Quatrième méthode. — Les opérations que nous venons d'exposer peuvent être modifiées de la manière suivante : après avoir pesé les deux oxydes, après avoir réduit l'oxyde de fer par l'hydrogène, on fait agir l'acide chlorhydrique gazeux sur le mélange de fer métallique et d'alumine, à une température un peu supérieure au rouge sombre : l'alumine n'est pas attaquée, le fer seul passe à l'état de chlorure; ce composé étant très-volatil est facilement entraîné en totalité hors de la nacelle, dans laquelle reste seulement l'alumine. La séparation étant ainsi effectuée, on peut peser l'alumine et le peroxyde de fer séparément. L'application de cette méthode est encore fort délicate : on n'obtient des résultats exacts qu'en prenant de nombreuses précautions; nous insisterons seulement sur les plus importantes.

L'alumine et le peroxyde de fer sont précipités par l'ammoniaque, et lavés à plusieurs reprises par décantation : les liqueurs décantées passent à travers un filtre; lorsque les lavages sont terminés, le filtre est séché à 100 degrés et brûlé sous le moufle. Les cendres et les oxydes sont traités par l'acide azotique; la liqueur est évaporée à sec dans une capsule de platine pesée d'avance; le résidu est calciné progressivement jusqu'au rouge très-vif. L'augmentation de poids de la capsule donne l'alumine et le peroxyde de fer. Cette modification au mode de peser les deux oxydes a pour but spécial de donner de l'alumine moins légère, moins facilement entraînable par le courant gazeux que celle obtenue par la calcination du précipité produit par l'ammoniaque. L'alumine et l'oxyde de fer sont détachés de la capsule, porphy-

risés et pesés de nouveau : on sait ainsi sur quelle fraction de la matière on applique les opérations suivantes :

Les oxydes calcinés sont placés dans une nacelle en platine exactement tarée; la nacelle est introduite dans un tube en platine traversant, sous une légère inclinaison, un four à réverbère : il est utile de préserver le tube de platine du contact des charbons, en l'entourant d'un tube en porcelaine d'un diamètre intérieur un peu plus grand que le diamètre extérieur du tube en platine.

A l'extrémité la plus élevée du tube on adapte trois appareils différents, qui peuvent fonctionner ensemble ou séparément. L'un d'eux sert à faire passer dans le tube un courant d'hydrogène pur et sec; le second est destiné à produire un dégagement un peu rapide d'acide chlorhydrique parfaitement anhydre; le troisième, enfin, est un appareil producteur de vapeur d'eau.

L'extrémité inférieure du tube de platine traverse le bouchon d'une allonge en verre, recourbée, et plongeant dans un flacon à deux tubulures contenant de l'eau. Le bec de l'allonge ne doit pas plonger dans l'eau; il est fixé à une petite distance de la surface du liquide. Des deux tubulures du flacon, l'une est traversée par l'allonge, l'autre par un tube de verre, effilé à son extrémité; ce tube ne doit pas non plus plonger dans l'eau du flacon.

Toutes les parties des appareils étant mises en place, on commence par faire dégager l'hydrogène et à le faire passer assez rapidement dans le tube; lorsque l'air est complétement expulsé, on chauffe le tube jusqu'au rouge, et on fait agir l'hydrogène à cette température pendant un temps variable avec la quantité d'oxyde de fer qu'il s'agit de réduire : il faut environ une demi-heure, lorsque le gaz passe avec rapidité, pour opérer la réduction de 1 gramme de peroxyde de fer.

Lorsqu'on suppose avoir obtenu ce premier résultat, on ralentit beaucoup le dégagement de l'hydrogène, et on fait arriver dans le tube un courant assez lent d'acide chlorhydrique anhydre, le tube étant toujours chauffé à peu près au rouge. En regardant à travers les parois de l'allonge, on distingue très-bien la réaction qui a lieu dans le tube : on voit les vapeurs de protochlorure de fer se dégager de la nacelle, et venir se condenser dans les

parties froides du tube, et jusque dans l'allonge. Lorsque ces vapeurs ont cessé de se produire, on est certain que tout le fer a passé à l'état de chlorure, que ce composé a été volatilisé, et que l'alumine seule reste dans la nacelle; on laisse le tube se refroidir, tout en continuant de faire arriver les deux courants lents d'hydrogène et d'acide chlorhydrique. On interrompt ensuite l'arrivée du gaz acide, et on active le courant d'hydrogène, de telle manière que le tube ne contienne plus trace d'acide chlorhydrique au moment où sa température s'est abaissée au-dessous de 100 degrés. On remplace alors l'hydrogène par un courant de vapeur d'eau.

La vapeur, en se condensant partiellement dans le tube et dans l'allonge, donne de l'eau liquide qui dissout rapidement le chlorure de fer, et nettoie en peu de temps les parois. Le chlorure de fer est bientôt entraîné en totalité dans le flacon. On peut alors retirer la nacelle du tube, et faire passer le liquide du flacon dans une fiole.

L'alumine contenue dans la nacelle est pesée après calcination. Dans la liqueur acide on fait passer le fer au maximum soit par le chlore, soit par l'acide azotique; on précipite par l'ammoniaque; on pèse le peroxyde de fer calciné au rouge vif.

Observations. — Cette méthode oblige à monter des appareils assez compliqués, et c'est là déjà un inconvénient assez grave dans les analyses; il ne suffirait pas cependant pour empêcher l'application de l'acide chlorhydrique anhydre, si les résultats obtenus étaient plus exacts que ceux donnés par la méthode précédente. Il est facile de se convaincre, en comparant les deux procédés, que les causes d'erreur sont plus grandes dans le dernier, et qu'elles sont plus difficiles à limiter.

En premier lieu, il est indispensable de rendre l'alumine moins légère en obtenant les deux oxydes par la calcination des azotates : la décomposition des azotates expose à des pertes par projections toutes les fois que les plus grandes précautions ne sont pas prises pour l'élévation progressive de la température. Les oxydes calcinés adhèrent presque toujours en partie aux parois de la capsule, et on n'est nullement certain que la portion des oxydes qu'on parvient à séparer du platine ait la même composition que la partie restée adhérente. Cette cause d'incertitude dans les résultats ne se présente pas dans la troisième méthode,

car on peut soumettre à l'action de l'hydrogène la totalité de l'alumine et de l'oxyde de fer, précipités par l'ammoniaque et calcinés fortement.

En second lieu, il est à peu près impossible d'éviter que la volatilisation du protochlorure de fer n'entraîne un peu d'alumine, surtout lorsque la proportion de l'oxyde de fer est un peu forte ; l'alumine qui est ainsi enlevée de la nacelle se retrouve avec le protochlorure de fer dans le flacon ; elle accompagne, par conséquent, le peroxyde de fer précipité par l'ammoniaque ; on ne peut donc pas rectifier le poids de l'alumine qui est restée dans la nacelle, en comparant le poids du peroxyde de fer à celui des deux oxydes. Lorsqu'il y a entraînement partiel de l'alumine par le chlorure de fer, les deux dosages sont inexacts, tandis que dans la méthode précédente on peut toujours déterminer assez exactement le fer, et obtenir pour l'alumine, par différence, une évaluation suffisante.

La troisième des méthodes que nous venons d'exposer est donc celle qui permet d'obtenir les résultats les moins incertains, c'est elle que nous conseillons d'employer à peu près dans tous les cas, malgré les difficultés réelles que présente son application, difficultés qu'on parvient aisément à surmonter quand on a pu acquérir l'habitude de ce genre d'opérations.

Oxyde de fer, oxyde de chrome, zircone. — Les détails que nous venons de donner pour la séparation de l'oxyde de fer et de l'alumine suffisent pour faire comprendre de quelle manière il faut procéder lorsqu'on a, dans une liqueur azotique ou chlorhydrique, l'oxyde de fer et l'oxyde de chrome, ou bien l'oxyde de fer avec la zircone.

Nous avons, du reste, indiqué dans les chapitres précédents, et dans la seconde partie de notre ouvrage, la marche à suivre pour l'analyse des minéraux tels que les zircons, les fers chromés, etc. Nous n'insisterons pas sur ces séparations.

Nous donnerons au contraire de nouveaux détails sur une question très-importante, et qui se présente fréquemment dans l'analyse minérale, la détermination de l'oxyde de fer et de l'alumine, contenus dans une liqueur acide qui renferme des terres alcalines et de l'acide phosphorique. Plusieurs fois déjà nous avons eu à indiquer la marche qu'il convient de suivre dans des

cas particuliers; nous prendrons maintenant la question dans toute sa généralité, en supposant que l'oxyde de fer soit en proportion assez forte, et qu'on cherche à obtenir pour cet oxyde une détermination exacte.

Oxyde de fer, alumine, terres alcalines, acide phosphorique. — Prenons pour exemple une liqueur chlorhydrique contenant : alumine, oxyde de fer, chaux, magnésie, acide phosphorique. Les opérations sont un peu plus simples dans le cas d'une liqueur azotique ; les modifications qui doivent être faites à la méthode que nous allons exposer sont faciles à comprendre, et nous ne croyons pas qu'il soit utile de considérer les deux cas.

La liqueur proposée est d'abord traitée par l'ammoniaque, le précipité est lavé à deux ou trois reprises, par décantation, avec de l'eau ammoniacale. La réaction est nette seulement lorsque l'acide phosphorique est en faible proportion relativement aux bases; c'est ce qui a lieu le plus ordinairement dans les analyses des minéraux ; admettons qu'il en soit ainsi. Les liqueurs décantées, entraînant presque toujours quelques flocons d'alumine et d'oxyde de fer, il est nécessaire de les faire passer sur un filtre ; on lave le filtre après chaque décantation; après la dernière, on fait sécher le filtre et on brûle le papier; les cendres ferrugineuses sont réunies au précipité qui est resté dans la fiole.

Les liqueurs ammoniacales contiennent une partie de la chaux et de la magnésie. Le précipité renferme la totalité de l'acide phosphorique, de l'alumine et de l'oxyde de fer, une partie de la chaux et de la magnésie.

Liqueurs ammoniacales. — Les opérations nécessaires pour l'analyse du précipité étant très-longues, il convient de concentrer les liqueurs ammoniacales qui renferment seulement une partie des terres alcalines, et d'acidifier par l'acide azotique la dissolution amenée à un volume convenable. Cette dissolution est conservée jusqu'à ce qu'on puisse lui réunir la chaux et la magnésie qui se trouvent dans le précipité.

Précipité. — Le précipité est traité par l'acide sulfurique : il est essentiel de ne pas employer un excès d'acide, nous en avons donné les raisons dans les chapitres précédents ; on ajoute du sulfate d'ammoniaque en quantité suffisante pour former des sels doubles ammoniacaux avec l'alumine et avec la magnésie. On

verse ensuite assez d'alcool pour que le liquide total contienne au moins la moitié de son volume d'alcool absolu ; on bouche la fiole, et on attend pendant vingt-quatre heures que les sulfates insolubles dans l'alcool se soient formés et déposés nettement. Lorsqu'on a employé la quantité convenable d'acide sulfurique, la chaux est entièrement précipitée à l'état de sulfate neutre ; l'alumine et la magnésie sont en totalité précipitées à l'état de sulfates doubles ammoniacaux. Un très-faible excès d'acide sulfurique n'empêche pas ces réactions d'être très-nettes ; mais si la liqueur alcoolique contient un peu trop d'acide libre, elle retient en dissolution une quantité appréciable de ces bases.

Le sulfate de fer est notablement soluble dans l'alcool, en sorte que l'oxyde métallique est séparé en deux parties. Les sulfates insolubles sont lavés par décantations avec un mélange en parties égales d'eau et d'alcool concentré ; ils sont ensuite reçus sur un filtre, et lavés encore sur le filtre avec le même mélange d'eau et d'alcool. La difficulté du lavage dépend principalement du volume des sulfates insolubles ; il faut multiplier les décantations lorsque ce volume est un peu grand, et, dans ce cas, on obtient l'acide phosphorique dans une liqueur alcoolique extrêmement étendue. Le sulfate d'ammoniaque étant très-peu soluble dans l'alcool, il faut bien se garder d'employer un excès de ce réactif, car il augmente la quantité des sulfates indissous et force inutilement à prolonger les lavages.

Sulfates insolubles. — Le précipité est séché à 100 degrés, séparé du papier ; ce dernier est brûlé à part ; les cendres et les sulfates sont traités par une dissolution concentrée de carbonate de soude, à la température de l'ébullition. Les sulfates sont complétement décomposés ; la chaux et la magnésie restent indissoutes en totalité ; mais il n'en est pas toujours de même pour l'alumine et pour le peroxyde de fer ; les deux oxydes produits par la décomposition des sulfates se dissolvent en petite quantité dans la dissolution concentrée du carbonate de soude.

On lave la partie insoluble avec de l'eau bouillante, d'abord par décantations, ensuite sur un filtre ; on conserve toutes les liqueurs décantées, on les acidifie par l'acide azotique, et on ajoute à la liqueur acide de l'ammoniaque et du sulfhydrate. S'il se forme un précipité appréciable, on le laisse se rassembler par un repos prolongé ; on le lave par décantation avec de l'eau chargée

de sulfhydrate ; on le dissout ensuite dans l'acide chlorhydrique ; on peroxyde le fer avec les précautions précédemment indiquées, et avec le même soin que s'il s'agissait d'un poids un peu fort d'alumine et de peroxyde de fer ; on précipite enfin les deux oxydes par l'ammoniaque, et on les réunit aux carbonates de chaux et de magnésie, à l'oxyde de fer et à l'alumine, qui sont restés insolubles dans la dissolution du carbonate de soude.

Les oxydes et les carbonates, séparés du filtre et réunis aux cendres du papier (lequel est brûlé séparément), sont traités par l'acide azotique ; on n'arrive pas toujours à les dissoudre complétement ; une petite partie de l'alumine et de l'oxyde de fer, calcinés dans la combustion des filtres, ne se dissout pas aisément ; il n'y a pas à s'en préoccuper, il suffit de prolonger l'action de l'acide assez longtemps pour que la chaux et la magnésie soient certainement dissoutes en totalité. On sature l'acide par l'ammoniaque ; on lave le précipité avec de l'eau bouillante. Le précipité contient l'alumine et l'oxyde de fer, avec un peu de chaux et de magnésie ; la liqueur ammoniacale renferme seulement une partie des terres alcalines.

On traite cette liqueur comme celle qui a été obtenue au commencement des opérations, on l'acidifie par l'acide azotique, on la ramène par l'évaporation à un volume convenable, et on la conserve jusqu'à ce qu'on ait achevé la séparation des terres alcalines, de l'alumine et de l'oxyde de fer.

Le précipité produit par l'ammoniaque est calciné et soumis à l'action de l'hydrogène pur et sec, au rouge ; après refroidissement dans l'hydrogène, la matière est traitée par l'eau faiblement acidulée par l'acide chlorhydrique ; l'alumine seule reste insoluble, on la pèse après calcination. La liqueur chlorhydrique contient le fer avec la chaux et la magnésie ; on fait arriver un courant d'hydrogène sulfuré, on sature l'acide par l'ammoniaque, ce qui précipite le fer à l'état de sulfure, en laissant en dissolution les deux terres alcalines.

Le sulfure de fer est reçu sur un filtre, lavé avec de l'eau chargée d'un peu de sulfhydrate, dissous ensuite par l'acide chlorhydrique étendu. La liqueur contenant le fer est conservée jusqu'à ce qu'on ait pu traiter la dissolution alcoolique qui renferme l'acide phosphorique et du sulfate de fer.

La liqueur contenant du sulfhydrate, de laquelle le sulfure de

fer a été séparé par filtration, renferme un peu de chaux et de magnésie. On décompose le sulfhydrate par l'acide chlorhydrique; on chauffe pour chasser l'hydrogène sulfuré et pour rassembler le soufre; on filtre pour séparer le soufre; on concentre la liqueur filtrée, et on la réunit aux liqueurs acides précédemment obtenues, qui contiennent les autres parties de la chaux et de la magnésie. On ajoute de l'ammoniaque, et on précipite successivement la chaux par l'oxalate d'ammoniaque, et la magnésie par le phosphate de soude.

Dissolution alcoolique. — La liqueur alcoolique contient un peu d'acide sulfurique libre, un peu de sulfate d'ammoniaque, du sulfate de fer et l'acide phosphorique. On l'étend de beaucoup d'eau; on chasse lentement l'alcool en chauffant à 50 degrés, ou à 60 degrés au plus. L'expulsion de l'alcool est très-lente lorsqu'on opère dans une fiole; elle a lieu bien plus rapidement dans une capsule. Lorsque l'odeur de l'alcool n'est plus perceptible, on précipite le fer à l'état de sulfure, soit par l'ammoniaque et le sulfhydrate, soit en faisant arriver de l'hydrogène sulfuré en excès, et en saturant ensuite les acides par l'ammoniaque. Le sulfure de fer est lavé avec de l'eau chargée de sulfhydrate.

Le lavage peut se faire seulement sur un filtre lorsque la quantité de sulfure métallique n'est pas grande, ou bien quand l'acide phosphorique est en faible proportion. Dans le cas où la liqueur renferme beaucoup de fer ou beaucoup d'acide phosphorique, il est indispensable de laver le sulfure de fer d'abord par décantations, avant de le faire passer sur un filtre.

Le sulfure de fer est dissous sur le filtre même par l'acide chlorhydrique étendu. La liqueur est réunie à celle qui a été obtenue dans l'autre partie de l'analyse et qui contient le reste du fer, produite également par l'action de l'acide chlorhydrique sur le sulfure. On chasse l'hydrogène sulfuré, on sépare le soufre, on peroxyde le fer et on précipite par l'ammoniaque. Le peroxyde de fer est pesé après calcination.

L'acide phosphorique se trouve dans une liqueur ammoniacale contenant du sulfhydrate, et nécessairement fort étendue. On peut le précipiter par le sulfate de magnésie ammoniacal, sans décomposer le sulfhydrate. Le poids du phosphate de magnésie n'est pas très-rigoureux; mais on n'obtiendrait pas une approximation plus grande en décomposant d'abord le sulfhydrate par l'acide

chlorhydrique, car on serait conduit à faire la précipitation de l'acide phosphorique dans une liqueur encore beaucoup plus étendue.

Observation. — La méthode que nous venons de décrire est la seule qui permette d'obtenir des nombres approximatifs pour l'acide phosphorique, pour l'alumine, pour les terres alcalines et pour l'oxyde de fer: elle est extrêmement longue, d'une application très-délicate, et ne donne pas des résultats exacts.

La partie la plus difficile des opérations est la séparation de l'acide phosphorique. Elle est à peu près nette seulement lorsque l'acide sulfurique est employé en proportion convenable. En supposant que cette séparation ait été réussie, on obtient des résultats assez exacts pour le fer et pour la chaux. Au contraire, on ne doit espérer que des approximations pour l'acide phosphorique, pour l'alumine, et pour la magnésie.

Pour l'acide phosphorique, on ne peut éviter des pertes dans chacune des nombreuses opérations pui précèdent la précipitation. Chaque perte peut être rendue très-faible, mais leur somme n'est pas négligeable; de plus, la précipitation devant être faite dans une liqueur très-étendue, il reste toujours un peu d'acide phosphorique dans la liqueur ammoniacale.

Pour l'alumine, en admettant même que la séparation de l'acide phosphorique ait été bien nette, on n'obtient qu'une approximation, et presque toujours un nombre trop faible. En effet, l'alumine est précipitée par l'ammoniaque avec une certaine quantité d'oxyde de fer, avec un peu de chaux et de magnésie. La calcination et le traitement par l'hydrogène ne détruisent pas les combinaisons de la terre avec la chaux et la magnésie, formées par voie humide; en traitant par l'acide chlorhydrique très-étendu et froid, pour dissoudre le fer métallique, on dissout les terres alcalines et en même temps une petite quantité d'alumine qui se retrouve ensuite avec le fer. Il y a d'ailleurs perte d'alumine entraînée par le courant gazeux. Le poids de l'alumine calcinée est donc certainement trop faible.

On obtient peut-être un résultat moins inexact en traitant différemment le précipité produit par l'ammoniaque, contenant alumine, oxyde de fer, un peu de chaux et de magnésie. Après l'avoir lavé, on le dissout dans l'acide azotique, on évapore à sec, et on calcine à 150 degrés environ, jusqu'à cessation des

vapeurs rutilantes; on enlève ensuite la chaux et la magnésie par une dissolution d'azotate d'ammoniaque, en chauffant à l'ébullition; on sépare ensuite l'alumine de l'oxyde de fer en réduisant cet oxyde par l'hydrogène, et en dissolvant le fer métallique par l'acide chlorhydrique très-étendu.

En opérant ainsi, les réactions sont certainement plus nettes, les séparations sont plus exactes; on doit donc obtenir plus d'exactitude non-seulement pour l'alumine, mais encore pour le fer, pour la chaux et pour la magnésie. Le seul inconvénient de cette modification est d'allonger notablement les opérations, déjà si longues, pour n'écarter qu'une des causes d'erreur les moins importantes. La partie de l'analyse qu'il importerait le plus de modifier est la séparation de l'acide phosphorique de l'alumine, de la chaux et de la magnésie.

Le dosage de la magnésie ne peut pas être exact (nous supposons toujours qu'on a réussi la séparation de l'acide phosphorique), car cette terre alcaline doit être précipitée dans une liqueur étendue, qui renferme une énorme proportion de sels ammoniacaux. On est obligé de prolonger un peu le lavage du phosphate double de magnésie et d'ammoniaque, afin de le débarrasser de la plus grande partie des sels ammoniacaux dont il est imprégné. On perd un peu de magnésie dans le lavage.

Si d'ailleurs on a traité par l'hydrogène le précipité donné par l'ammoniaque, et contenant l'alumine et l'oxyde de fer avec un peu de chaux et de magnésie, en faisant agir l'acide chlorhydrique pour dissoudre le fer métallique, on dissout en même temps un peu d'alumine. Lorsque ensuite on précipite le fer à l'état de sulfure, l'alumine contenue dans la liqueur chlorhydrique est précipitée en même temps que le sulfure de fer, en entraînant un peu de chaux et de magnésie. C'est encore là une cause d'erreur, qui est ordinairement très-faible, mais qu'il convient de signaler, pour la magnésie, pour la chaux, tout aussi bien que pour l'alumine et pour l'oxyde de fer. Il en résulte une perte pour l'alumine et pour les terres alcalines, et, au contraire, une augmentation de poids pour l'oxyde de fer.

Oxyde de fer et glucyne. — Les observations que nous avons présentées pour la séparation de l'alumine et de l'oxyde de fer sont applicables à l'analyse des minéraux qui contiennent de

l'oxyde de fer et de la glucyne. Les deux terres se comportent à très-peu près de même dans les réactions. Le procédé de séparation ordinairement employé est le suivant : les deux oxydes sont précipités ensemble par l'ammoniaque, lavés, calcinés et pesés; ils sont ensuite soumis à l'action de l'hydrogène pur et sec, au rouge très-vif. La matière ainsi traitée, refroidie dans l'hydrogène, est mise en contact avec de l'eau très-faiblement acidulée par l'acide azotique ou par l'acide chlorhydrique. Le fer métallique se dissout; la glucyne reste insoluble. La glucyne calcinée, étant très-légère, est partiellement entraînée par le courant gazeux; il faut donc doser le fer dans la liqueur acide, et déterminer la glucyne par différence.

La séparation de la glucyne de l'oxyde de fer est un peu moins nette que celle de l'alumine, parce que la glucyne ne perd pas aussi complétement, par la calcination, sa solubilité dans les acides très-faibles; cependant le procédé donne encore des résultats suffisamment exacts.

La même série d'opérations conduit au contraire à la séparation parfaitement nette de la zircone et de l'oxyde de chrome, qui deviennent rigoureusement insolubles dans les acides faibles après calcination; ces oxydes sont d'ailleurs très-lourds, et ne sont pas sensiblement entraînés par l'hydrogène pendant la réduction.

Oxyde de fer. — Alumine. — Terres alcalines. — Lorsqu'on doit examiner une dissolution qui renferme de l'oxyde de fer, de la chaux, de la magnésie et de l'alumine, on peut opérer par les différents procédés que nous avons indiqués pour les liqueurs qui renferment seulement de l'oxyde de fer et des terres alcalines; l'alumine accompagne l'oxyde de fer. Après avoir pesé les deux oxydes ensemble, on procède à leur séparation.

On peut encore suivre la marche que nous avons tracée précédemment : précipiter l'alumine et l'oxyde de fer par l'ammoniaque, calciner, traiter par l'hydrogène, dissoudre par un acide très-faible et froid le fer métallique, la chaux et la magnésie. Cette manière d'opérer est la plus rapide, mais non pas la plus exacte, ainsi que nous l'avons déjà dit.

Lorsque la liqueur proposée contient de la glucyne au lieu d'alumine, ou en même temps que cette terre, on ne peut employer que cette dernière méthode, bien qu'elle ne conduise

qu'à des nombres approchés. Il est impossible d'obtenir la séparation nette de la glucyne et des terres alcalines par l'évaporation à sec des azotates, la calcination modérée et la reprise par l'azotate d'ammoniaque; les réactions de la glucyne manquent tout à fait de netteté.

Oxyde de fer. — Oxyde de manganèse.—Les oxydes de fer et de manganèse se trouvent très-fréquemment ensemble dans les minéraux, on a presque à chaque instant à faire la séparation des deux oxydes, ou du moins à évaluer approximativement leurs proportions. Nous avons indiqué déjà dans les chapitres précédents de quelle manière il convient de procéder dans quelques cas particuliers; nous devons maintenant exposer avec détails les difficultés à peu près insurmontables que présente la séparation des deux métaux, et l'évaluation approximative de l'oxyde de manganèse, lorsque ce dernier se trouve en faible quantité. Nous supposerons pour toutes les explications que nous allons donner qu'il s'agit d'une dissolution chlorhydrique contenant le fer à l'état de peroxyde et le manganèse à l'état de protoxyde. Occupons-nous d'abord des procédés d'évaluation de l'oxyde de manganèse; nous décrirons ensuite les procédés de séparation.

Procédés d'évaluation. — On traite la liqueur proposée par l'ammoniaque; on distingue aisément la présence du manganèse toutes les fois que ce métal est en proportion un peu forte; le précipité est plus noir que ne l'est ordinairement le peroxyde de fer pur; une partie de l'oxyde de manganèse ne se dépose qu'au bout d'un certain temps et s'attache aux parois de la fiole. Ces deux caractères deviennent imperceptibles lorsque la liqueur ne renferme que très-peu de manganèse, parce que l'oxyde de ce métal est alors entraîné en totalité par le peroxyde de fer, et qu'il est en proportion trop faible pour influer sur sa coloration.

Premier procédé.

Dans ce dernier cas il faut peser le peroxyde de fer, et constater seulement la présence du manganèse en opérant de la manière suivante : on pulvérise le peroxyde de fer; on le mélange avec 2 parties de carbonate de soude et avec 1 partie d'azotate de potasse; on chauffe jusqu'à fusion dans un creuset de porcelaine, dans lequel on a fait fondre préalablement quelques grammes de potasse pure. Après refroidissement on met le creuset dans une

dissolution un peu concentrée de potasse ; la coloration verte que prend cette dissolution indique nettement la présence du manganèse[1].

Il faut observer la liqueur alcaline de suite après y avoir placé le creuset de porcelaine ; le manganate de potasse se décompose rapidement au contact du peroxyde de fer ; la couleur verte qui est produite par quelques centigrammes de manganèse disparaît en peu de temps.

Lorsque le précipité donné par l'ammoniaque dans la liqueur chlorhydrique est très-notablement noir, on peut évaluer assez exactement les proportions des deux oxydes par les opérations suivantes : Second procédé.

Après avoir mis l'ammoniaque en excès dans la liqueur chlorhydrique, on agite fréquemment, afin d'empêcher autant que possible l'adhérence de l'oxyde de manganèse aux parois de la fiole ; on reçoit le précipité sur un filtre lorsque la liqueur ne contient plus de manganèse. On lave le précipité, on le fait sécher à 100 degrés, et on pèse les deux oxydes calcinés au rouge très-vif. On a ainsi le poids du peroxyde de fer et de l'oxyde rouge de manganèse.

On porphyrise ces oxydes, on les traite par l'acide chlorhydrique, et on reçoit le chlore qui se dégage dans une liqueur chlorhydrique contenant de l'acide sulfureux et du chlorure de barium ; on opère comme nous l'avons indiqué pour l'essai commercial des minerais de manganèse. Le poids du sulfate de baryte permet de calculer l'oxyde rouge de manganèse (100 de sulfate

[1] L'intensité de la coloration peut même conduire à l'évaluation de l'oxyde de manganèse. On renonce presque toujours à faire cette évaluation, parce qu'elle entraîne à des opérations longues et très-délicates. En effet, l'intensité de la coloration verte que prend la dissolution alcaline dépend de bien des causes différentes : de la proportion du manganèse, de la quantité des réactifs alcalins, de la durée de la fusion, de la concentration de la dissolution alcaline, de l'intimité du mélange de l'oxyde de manganèse et de l'oxyde de fer. De plus, la coloration n'est pas permanente, en sorte que pour faire la comparaison des couleurs, il faut conduire en même temps, et rigoureusement dans les mêmes conditions, un grand nombre d'expériences : l'une sur l'oxyde de fer précipité par l'ammoniaque, l'autre sur des poids égaux d'oxyde de fer pur, mélangés avec des quantités connues, 0g,01, 0g,02, etc... d'oxyde rouge de manganèse. Les indications sont incertaines si on n'a pas l'attention d'opérer sur des mélanges parfaitement intimes des deux oxydes ; il faut donc dissoudre ces poids égaux de peroxyde de fer, qui doivent donner les termes de comparaison, dans l'acide chlorhydrique, ajouter l'oxyde de manganèse, chauffer jusqu'à ce qu'il soit dissous, précipiter par l'ammoniaqne, laver, sécher et calciner les divers précipités, et les traiter ensuite par les réactifs alcalins.

de baryte correspondent à 98,45 d'oxyde rouge); l'oxyde de fer est évalué par différence.

Troisième procédé.

Dans les analyses d'un certain nombre de minéraux qui renferment des proportions un peu fortes d'oxydes de fer et de manganèse, il est possible d'obtenir les deux métaux ensemble à l'état d'oxydes; on les calcine au rouge très-vif et on pèse : le poids obtenu comprend l'oxyde rouge de manganèse et le peroxyde de fer. On soumet les oxydes à l'action de l'hydrogène pur et sec, au rouge vif; on pèse de nouveau après refroidissement dans l'hydrogène; ce second poids se rapporte au fer métallique et au protoxyde de manganèse.

La comparaison des deux nombres permet de calculer les proportions des métaux.

Voici la marche qu'il convient de suivre pour les calculs :

Soit P la somme des poids du peroxyde de fer et de l'oxyde rouge de manganèse;

Soit P′ le poids du fer métallique et du protoxyde de manganèse.

Désignons par x et y les poids cherchés de fer et de manganèse.

Les deux pesées qui ont été faites peuvent se traduire par les équations suivantes :

$$x\left(1+\frac{3\,O}{2\,Fe}\right)+y\left(1+\frac{4\,O}{3\,Mn}\right)=P,$$

$$x+y\left(1+\frac{O}{Mn}\right)=P'.$$

On en déduit :

$$x=2{,}727\,P-2{,}932\,P'.$$
$$y=3{,}050\,P'-2{,}115\,P.$$

Les nombres P et P′ peuvent être obtenus fort exacts, et le plus ordinairement les faibles erreurs commises dans les pesées sont de même sens, c'est-à-dire que les deux poids P, P′ sont un peu trop forts; dans les valeurs que nous venons d'écrire pour x et pour y les erreurs commises sur P et P′ se compensent à peu près, puisque les coefficients de P et de P′ ne présentent pas de grandes différences. On doit donc obtenir par le calcul une approximation assez grande pour le fer et pour le manganèse.

Sous le rapport de l'exactitude ce troisième procédé d'évaluation doit être considéré comme supérieur au second, toutes les fois que le fer et le manganèse se trouvent tous les deux en proportion un peu forte.

Procédés de séparation. — On a proposé de nombreuses méthodes pour la séparation du fer et du manganèse ; aucune ne peut donner des résultats exacts, et toutes présentent de grandes difficultés d'application ; il est utile de décrire ces diverses méthodes, et de signaler les principales causes d'erreur. Nous supposons qu'il s'agit d'une dissolution chlorhydrique contenant seulement du peroxyde de fer et du protoxyde de manganèse, et de plus que ces oxydes sont tous les deux en quantité un peu grande. On a proposé d'effectuer la séparation en précipitant le peroxyde de fer seul par divers réactifs :

1° Par le carbonate de soude;
2° Par le succinate ou par le benzoate d'ammoniaque;
3° Par le carbonate de baryte ou par le carbonate de chaux ;
4° Par la litharge.

Carbonate de soude.

On verse peu à peu du carbonate de soude, en dissolution étendue, dans la liqueur chlorhydrique qui contient les deux oxydes métalliques; on agite pendant quelques instants après chaque addition de réactif. Ainsi que nous l'avons déjà dit, le précipité produit par le carbonate alcalin se dissout d'abord très-facilement, et ensuite de plus en plus difficilement; la liqueur se colore en rouge de plus en plus foncé, à mesure qu'on approche du moment où tout l'acide combiné avec le peroxyde de fer va être saturé par l'alcali. On cesse de verser la dissolution de carbonate alcalin avant qu'il se produise un précipité permanent, mais juste au moment où quelques gouttes de réactif donneraient un précipité qui ne se redissoudrait plus par agitation. On porte alors la liqueur à l'ébullition, le peroxyde de fer est précipité en totalité, tandis que l'oxyde de manganèse reste presque en entier dissous.

Le précipité est lavé d'abord par décantations; il est ensuite dissous dans l'acide chlorhydrique, et la nouvelle liqueur acide est traitée par l'ammoniaque. Le second précipité, lavé pendant longtemps avec de l'eau bouillante, peut être considéré comme du peroxyde de fer presque entièrement débarrassé de chlorure

alcalin ; on le sèche à 100 degrés, on le calcine au rouge très-vif, et on le pèse.

Pour obtenir le dosage du manganèse, il faut traiter par l'ammoniaque et par le sulfhydrate d'ammoniaque toutes les liqueurs décantées ; on laisse le sulfure de manganèse se rassembler ; on le lave par décantations avec de l'eau chargée de sulfhydrate. Ces lavages ne suffisent pas pour enlever au sulfure de manganèse les sels alcalins dont il est imprégné ; il faut le redissoudre dans l'acide chlorhydrique, et recommencer la précipitation par l'ammoniaque et par le sulfhydrate. Le sulfure de manganèse est enfin séché, et transformé en oxyde rouge par grillage et calcination : on pèse l'oxyde calciné.

Observations. — Les nombres obtenus pour les deux oxydes ne sont pas exacts, alors même qu'on parvient à surmonter les difficultés que présente ce procédé de séparation. Le peroxyde de fer entraîne toujours un peu d'oxyde de manganèse ; le poids de l'oxyde rouge de manganèse est trop faible. Souvent même la plus grande partie du manganèse est précipitée avec l'oxyde de fer. Ce sont là les résultats de nombreuses expériences faites sur des quantités déterminées des deux oxydes ; on s'en rend du reste aisément compte en étudiant les réactions sur lesquelles la séparation est basée.

On cherche à saturer par l'alcali du carbonate alcalin l'acide chlorhydrique libre que renferme la liqueur proposée, et l'acide chlorhydrique combiné avec le peroxyde de fer, dans l'espérance que le protoxyde de manganèse, grâce à son énergie basique plus grande que celle du peroxyde de fer, pourra rester entièrement combiné avec l'acide chlorhydrique. En premier lieu, il est très-difficile d'obtenir le degré convenable de saturation de l'acide, car les caractères qui le font reconnaître sont loin d'être très-nets ; on est toujours exposé à mettre trop de réactif, et par suite à déterminer la précipitation partielle de l'oxyde de manganèse. En second lieu, en admettant qu'on ait une habitude assez grande de ces opérations pour régler convenablement la quantité du carbonate alcalin, la liqueur qu'on chauffe à l'ébullition contient trois bases : l'alcali, le protoxyde de manganèse, le peroxyde de fer, et la quantité d'acide chlorhydrique capable de saturer seulement l'alcali et le protoxyde de manganèse.

L'acide carbonique est expulsé par l'ébullition, il n'y a pas à

en tenir compte dans les réactions. Les trois oxydes se partagent l'acide dans la proportion de leurs affinités et de leur énergie comme bases à la température de 100 degrés. Le peroxyde de fer est bien précipité en totalité, mais en partie à l'état de sous-sel, et il entraîne une proportion très-notable des bases qui sont dans la liqueur, la soude et le protoxyde de manganèse. Ainsi, dans le cas le plus favorable, la séparation n'est pas rigoureuse, et si l'on n'a pas une longue habitude de l'emploi du carbonate alcalin, la séparation est presque certainement tout à fait inexacte.

Succinate et benzoate.

Le succinate et le benzoate basiques de peroxyde de fer étant insolubles, tandis que les sels correspondants formés par le protoxyde de manganèse sont très-solubles, plusieurs chimistes ont cherché à faire la séparation des deux oxydes métalliques en faisant agir le succinate ou le benzoate d'ammoniaque sur des liqueurs très-légèrement ammoniacales, contenant le fer à l'état de peroxyde et le manganèse à l'état de protoxyde. Les opérations doivent être conduites de la manière suivante :

La liqueur chlorhydrique est saturée par l'ammoniaque ; on doit verser peu à peu le réactif, jusqu'au moment où il produit un très-léger précipité de peroxyde de fer, qui ne se redissout pas par l'agitation. Lorsque la liqueur renferme peu d'acide chlorhydrique libre, il faut avoir soin d'ajouter d'abord une assez forte proportion de sel ammoniac. Dans la dissolution ainsi obtenue, très-faiblement ammoniacale, et contenant encore presque tout le peroxyde de fer dissous, on verse du succinate ou du benzoate d'ammoniaque *neutre*, ou *même basique*[1].

Il se produit de suite un précipité volumineux, très-gélatineux, d'un brun clair, qui contient ordinairement la totalité du peroxyde de fer. Quelquefois cependant la précipitation est incomplète, et on s'en aperçoit aisément à la couleur rouge que conserve le liquide. Ce fait se présente lorsque la liqueur proposée n'a pas été rendue suffisamment ammoniacale avant l'addition du réactif organique, ou bien lorsque ce dernier est légèrement acide. Dans ce cas il faut ajouter quelques gouttes d'ammoniaque, ou mieux encore porter pendant quelques minutes la liqueur à la température de 100 degrés.

[1] On doit essayer le réactif avant de l'employer, car les sels organiques cristallisés, et leurs dissolutions conservées pendant quelques jours dans des flacons, sont souvent acides. Avec quelques gouttes d'ammoniaque, on ramène aisément les sels à la neutralité.

Le précipité est lavé longtemps avec de l'eau froide, d'abord par décantations, ensuite sur un filtre. Toutes les liqueurs sont conservées; elles ne doivent plus contenir que le manganèse. On en précipite le métal à l'état de sulfure par le sulfydrate d'ammoniaque : le sulfure de manganèse est ensuite transformé en oxyde rouge, par grillage et calcination.

Le sous-sel organique de peroxyde de fer, bien lavé à l'eau froide, est d'abord traité, sur le filtre même, par de l'eau ammoniacale, ce qui enlève à l'oxyde métallique une certaine portion de l'acide; l'oxyde de fer est ensuite séché, et calciné sous le moufle, avec les précautions que nous avons indiquées précédemment pour le peroxyde de fer précipité par l'ammoniaque. Les poids obtenus pour l'oxyde rouge de manganèse et pour le peroxyde de fer permettent de calculer approximativement les proportions des deux métaux que renferme la liqueur proposée.

Observations. — La séparation du manganèse et du fer par cette méthode n'est pas rigoureuse; lorsqu'on opère sur des quantités pesées des deux oxydes, on trouve toujours un peu trop d'oxyde de fer, et moins d'oxyde de manganèse qu'on n'en a mis en expérience. Les erreurs sont aussi grandes que celles commises avec le carbonate de soude; de plus, l'opération est tout aussi délicate, et difficile à conduire. Nous devons signaler les principales difficultés et les causes d'erreurs.

La précipitation du peroxyde de fer est complète seulement lorsque cet oxyde peut passer à l'état de *sous-sel :* le succinate et le benzoate neutres de peroxyde de fer ne sont pas rigoureusement insolubles. Sous ce rapport, les composés formés par l'oxyde avec les deux acides organiques se rapprochent beaucoup des combinaisons formées par le même oxyde avec les acides arsénique et phosphorique. De là résulte la nécessité de faire agir le succinate, ou le benzoate, rigoureusement neutre, ou même légèrement ammoniacal, sur une liqueur elle-même faiblement ammoniacale, dans laquelle, par conséquent, une portion du peroxyde de fer est déjà précipitée.

Or le peroxyde de fer hydraté entraîne toujours un peu d'oxyde de manganèse; une autre partie du protoxyde de manganèse absorbe l'oxygène de l'air pendant la durée de l'expérience, passe à l'état de sesquioxyde hydraté, qui se dépose; enfin, le sous-sel organique de peroxyde de fer est trop géla-

tineux, trop volumineux, pour être lavé convenablement à l'eau froide : il retient par adhérence une certaine quantité des sels solubles de protoxyde de manganèse.

Ces causes d'erreur ont une importance variable avec bien des circonstances, notamment avec les quantités des deux métaux, avec la longueur du temps pendant lequel la liqueur est exposée au contact de l'air, avec l'excès d'ammoniaque qu'elle renferme. Malgré les précautions les plus minutieuses on ne parvient pas à empêcher que le peroxyde de fer ne contienne une proportion très-appréciable, quelquefois très-forte, d'oxyde de manganèse.

La calcination du sous-sel organique de peroxyde de fer, même sous le moufle, produit généralement la réduction partielle du peroxyde, au moins lorsque cet oxyde est en quantité un peu forte : on ne parvient pas toujours à faire passer de nouveau la totalité du fer à l'état de peroxyde en prolongeant le grillage après la destruction de la matière organique. Pour se mettre à l'abri de cette cause d'erreur il faut traiter l'oxyde calciné par l'acide azotique, évaporer à sec, et calciner de nouveau le résidu : on doit alors opérer dans une capsule pesée d'avance, parce que l'oxyde provenant de la décomposition de l'azotate s'attache souvent en partie aux parois.

Si, de plus, on réfléchit combien il est difficile de saturer par l'ammoniaque l'acide de la liqueur proposée, de manière à produire seulement un léger précipité de peroxyde de fer, on reconnaîtra facilement que l'emploi du réactif organique ne présente aucun avantage sur celui du carbonate de soude, et qu'aucun de ces agents ne peut conduire à la séparation, même approximative, des deux métaux.

Le carbonate de chaux est ordinairement préféré au carbonate de soude, au succinate et au benzoate d'ammoniaque; il permet d'obtenir une séparation à peu près exacte, suffisante au moins pour des analyses industrielles. Les opérations sont longues et délicates : on n'obtient des résultats convenables qu'en prenant de nombreuses précautions, sur lesquelles nous insisterons longuement. Carbonate de chaux.

La liqueur chlorhydrique contenant le peroxyde de fer et le protoxyde de manganèse doit être peu acide, très-étendue et froide; elle est contenue dans une fiole de grande dimension, remplie seulement à moitié. On y verse peu à peu du carbonate

de chaux naturel, parfaitement pur, et mis en suspension dans l'eau. On agite vivement la fiole après avoir introduit le carbonate alcalin terreux, et on attend que l'effervescence ait entièrement cessé avant d'ajouter une nouvelle quantité de réactif. En continuant ainsi, on parvient à saturer tout l'acide chlorhydrique libre, en évitant que la liqueur ne s'échauffe d'une manière sensible en aucun point du liquide et à aucun moment. C'est là une condition essentielle de la réussite de l'opération, car le manganèse est précipité partiellement par le carbonate de chaux, à une température bien inférieure à 100 degrés.

Lorsque l'acide chlorhydrique libre est entièrement saturé, le carbonate de chaux n'est plus décomposé immédiatement, il ne se produit plus d'effervescence. A ce moment, on met dans la liqueur de 50 à 60 grammes de carbonate; on agite vivement pendant quelques minutes; on bouche à peu près hermétiquement la fiole. Le carbonate de chaux agit lentement comme base faible sur le sel de peroxyde de fer, et cet oxyde se précipite en totalité, en partie à l'état d'hydrate et de sous-sel, en partie à l'état de combinaison avec la chaux. Le précipité se dépose sur le carbonate de chaux en excès; il est d'un brun pâle, et moins gélatineux que le peroxyde de fer précipité par l'ammoniaque.

Lorsque le volume du précipité ne paraît plus augmenter, ce qui a lieu généralement au bout de douze à quinze heures, on fait passer rapidement sur un filtre l'oxyde de fer et le carbonate de chaux en excès; on lave à l'eau froide pendant plusieurs heures.

On a ainsi, d'un coté une dissolution très-étendue contenant à très-peu près la totalité de l'oxyde de manganèse, avec une proportion considérable de chlorure de calcium; d'un autre côté, le peroxyde de fer, retenant à peine des traces d'oxyde de manganèse lorsque les opérations ont été bien conduites, mélangé d'une quantité relativement énorme de carbonate de chaux, et d'ailleurs partiellement combiné avec la terre alcaline,

Traitement de la liqueur. — On précipite le manganèse à l'état de sulfure par l'hydrogène sulfuré et par l'ammoniaque, avec les précautions que nous avons indiquées dans le chapitre précédent. Lorsque le précipité n'a pas franchement la couleur rosée particulière au sulfure de manganèse, on est averti que la séparation

a été manquée : il faut recommencer toutes les opérations, en employant une proportion plus forte de carbonate de chaux, et en le laissant agir pendant un temps plus long.

Lorsque la couleur du précipité prouve que la séparation du fer a été complète, le sulfure est lavé par décantations, avec de l'eau chargée de sulfhydrate d'ammoniaque; il est ensuite dissous dans l'acide chlorhydrique, et le manganèse est de nouveau précipité par l'hydrogène sulfuré et par l'ammoniaque. Ces opérations successives sont répétées à plusieurs reprises, jusqu'à ce qu'on soit bien certain d'avoir obtenu le sulfure de manganèse exempt de chlorure de calcium : le sulfure est alors transformé en oxyde rouge, et ce dernier est pesé. On calcule, d'après son poids, la proportion de manganèse que renferme la liqueur proposée.

Traitement du précipité. — On arrive à la pesée du peroxyde de fer en suivant une marche analogue : on sèche le filtre à 100 degrés, on détache la matière du papier, et on brûle ce dernier; les cendres et la matière qui a été séparée du filtre sont dissoutes par l'acide chlorhydrique étendu; la liqueur est traitée par l'hydrogène sulfuré et par l'ammoniaque; le sulfure de fer, lavé par décantations avec de l'eau chargée de sulfhydrate, est redissous dans l'acide chlorhydrique, et le fer est précipité une seconde fois à l'état de sulfure par l'hydrogène sulfuré et par l'ammoniaque. Le sulfure de fer est plus facile à laver que le sulfure de manganèse; on arrive ordinairement à enlever la totalité du chlorure de calcium par les lavages qui suivent la seconde précipitation. Du reste, le nombre des précipitations successives qu'il convient de faire dépend de la quantité de fer qu'il s'agit de doser; nous ne pouvons donner aucune règle générale à ce sujet.

Lorsqu'on pense avoir obtenu du sulfure de fer à peu près pur, on le transforme en peroxyde par la série d'opérations que nous avons fait connaître précédemment : on pèse le peroxyde de fer calciné au rouge vif.

Ainsi que nous l'avons déjà dit, la couleur du sulfure de manganèse indique très-nettement si on a réussi à précipiter complétement le peroxyde de fer; mais cette indication ne démontre pas que la séparation des deux métaux a été faite avec netteté. Il arrive assez souvent qu'une partie du manganèse est précipitée

avec le peroxyde de fer, et on ne distingue aisément la présence du manganèse ni dans le sulfure ni dans l'oxyde de fer. Il est donc nécessaire de vérifier l'exactitude de la séparation en cherchant qualitativement si le peroxyde de fer qui a été pesé ne renferme pas une quantité appréciable d'oxyde de manganèse.

On le fait fondre dans un creuset de porcelaine, avec de l'azotate de potasse, du carbonate de soude et de la potasse; après refroidissement, on traite la matière par une dissolution un peu concentrée de potasse; si la liqueur se colore en vert, on en conclut que l'oxyde de fer renfermait une quantité appréciable d'oxyde de manganèse; la séparation a été manquée, il faut recommencer toutes les opérations. Dans le cas contraire, c'est-à-dire lorsque la liqueur alcaline ne se colore pas ou ne prend qu'une coloration verte peu sensible, on peut considérer les dosages comme suffisamment exacts.

Observations. — On réussit assez facilement la précipitation complète du peroxyde de fer; il suffit pour cela d'employer un excès convenable de carbonate de chaux, et de le laisser agir pendant une journée, et même pendant vingt-quatre heures. On peut également séparer très-nettement et complétement le chlorure de calcium, qui se trouve en énorme quantité dans les deux liqueurs chlorhydriques renfermant, l'une le fer, l'autre le manganèse : les opérations sont longues et délicates, mais elles n'exigent pas de précautions exceptionnelles. La partie véritablement difficile est d'empêcher qu'une partie du manganèse ne soit précipitée avec le peroxyde de fer.

La précipitation partielle du manganèse peut être produite par plusieurs causes différentes :

1° Si le carbonate de chaux est mis trop rapidement dans la liqueur acide, la température s'élève, une partie du manganèse est précipitée;

2° Lorsque le peroxyde de fer se dépose dans une liqueur qui ne renferme pas une proportion de chaux relativement très-grande, une petite quantité d'oxyde de manganèse est entraînée par le peroxyde de fer;

3° Quand on laisse trop longtemps au contact de l'air la liqueur neutre, dans laquelle on a mis un grand excès de carbonate de chaux, le protoxyde de manganèse absorbe l'oxygène avec une facilité presque aussi grande qu'en présence de l'ammoniaque, la

plus grande partie ou même la totalité du manganèse se dépose à l'état de sesquioxyde.

On voit d'après cela combien il est difficile de réussir la séparation du fer et du manganèse par le carbonate de chaux ; on y arrive cependant, on obtient même une exactitude suffisante pour les dosages, en prenant rigoureusement toutes les précautions que nous avons indiquées en décrivant les opérations.

Le carbonate de baryte se comporte tout à fait comme le carbonate de chaux ; quelques chimistes le préfèrent à ce dernier toutes les fois qu'il est possible d'obtenir le carbonate de baryte naturel parfaitement exempt d'oxyde de fer et d'argile, ne contenant pas d'autre matière étrangère que le sulfate de baryte. Carbonate de baryte.

La séparation des oxydes de fer et de manganèse présente les difficultés sur lesquelles nous venons d'insister ; elle exige les mêmes précautions. Une fois que cette séparation est obtenue, on peut arriver, peut-être un peu plus facilement qu'en employant le carbonate de chaux, aux pesées des deux oxydes métalliques, en utilisant l'insolubilité du sulfate de baryte dans l'acide chlorhydrique étendu. En effet, on a : d'un côté le manganèse dans une liqueur acide qui renferme beaucoup de chlorure de barium ; d'un autre côté, le peroxyde de fer précipité, mélangé avec une forte proportion de carbonate et de sulfate de baryte. En traitant ce dernier mélange par l'acide chlorhydrique, on a une seconde liqueur contenant seulement les chlorures de fer et de barium.

Dosage du manganèse. — On précipite la baryte par l'acide sulfurique, ajouté en quantité strictement suffisante pour faire passer la totalité de la baryte à l'état de sulfate. La plus grande partie du manganèse reste en dissolution ; le précipité bien lavé retient un peu de sulfate de manganèse. On le traite comme s'il s'agissait de peser le sulfate de baryte, c'est-à-dire on le calcine au rouge sombre, et on le fait chauffer pendant quelques heures dans l'acide chlorhydrique concentré ; on étend d'eau, on filtre, et on réunit la liqueur à la première. On peut alors précipiter le manganèse par l'ammoniaque et le sulfhydrate d'ammoniaque, transformer le sulfate en oxyde rouge, en négligeant l'influence que peut exercer sur l'exactitude du dosage la petite quantité d'acide sulfurique que renferme la première liqueur chlorhydrique. Ces opérations sont encore longues, mais elles sont moins

pénibles que les précipitations successives et les lavages prolongés du sulfure de manganèse.

Dosage du fer. — Au contraire, pour la détermination du fer il est à peu près indifférent de suivre la méthode des précipitations successives du fer à l'état de sulfure, ou bien de précipiter d'abord la baryte à l'état de sulfate, comme nous venons de l'indiquer pour le manganèse. Cette différence provient de ce que le sulfure de fer est moins difficile à laver que le sulfure de manganèse.

Observations. — Il est impossible d'employer pour la précipitation du peroxyde de fer les carbonates alcalins terreux préparés artificiellement, ou plutôt il ne faut jamais s'en servir lorsqu'on ne connaît pas leur mode de préparation : on doit toujours présumer qu'ils ont été produits par la précipitation des sels de chaux ou de baryte par le carbonate de soude.

Le lavage des carbonates artificiels étant toujours imparfait, les réactifs contiennent une proportion notable de carbonate alcalin. Dans la séparation du fer et du manganèse, les carbonates de chaux et de baryte doivent être employés en très-grand excès ; lorsqu'il contiennent un peu de carbonate de soude, tout le manganèse est précipité avec le peroxyde de fer.

On peut, au contraire, se servir des carbonates artificiels quand ils ont été précipités par le carbonate d'ammoniaque, et calcinés ensuite au rouge sombre, car alors ils sont tout à fait purs : ils ont même sur les carbonates naturels un avantage très-marqué. Ils sont plus divisés, et par conséquent leur action est plus rapide : on a moins à craindre la précipitation partielle du manganèse par le contact de l'air. Ils ne renferment pas d'oxyde de fer, tandis que les carbonates naturels en contiennent presque toujours des traces : souvent même le carbonate de baryte naturel contient une quantité très-appréciable d'oxyde de fer; dans ce cas, il ne peut servir qu'à la séparation du fer : on ne peut doser que le manganèse contenu dans la liqueur chlorhydrique.

Litharge. Lorsqu'on fait agir la litharge en grand excès, et à la température de 100 degrés, sur une liqueur chlorhydrique contenant du peroxyde de fer et du protoxyde de manganèse, l'oxyde de fer est promptement précipité en totalité ; l'oxyde de manganèse reste en entier dans la dissolution.

La séparation est d'une netteté remarquable ; cette réaction ne peut malheureusement pas être utilisée ; on est arrêté, pour les

dosages du fer et du manganèse, par des difficultés presque insurmontables. Il nous paraît très-utile de signaler ces difficultés, car on serait porté à penser que les opérations devraient réussir très-facilement.

La liqueur proposée doit être peu acide et assez étendue; on y met un grand excès de litharge en poudre, et on chauffe à 100 degrés. L'oxyde de plomb sature lentement l'acide libre, et déplace progressivement le peroxyde de fer; cet oxyde est entièrement précipité après quelques heures d'ébullition.

La litharge, devant être en grand excès, n'est pas entièrement dissoute par l'acide, on ne peut pas reconnaître le moment où le volume du peroxyde de fer précipité cesse d'augmenter. On ne doit cependant pas considérer cette absence d'indication comme une difficulté sérieuse : d'après des expériences assez nombreuses, la précipitation du peroxyde de fer est complète lorsque la liqueur a été maintenue pendant deux ou trois heures à 100 degrés (en présence de la litharge en excès), à partir du moment où le papier bleu n'est plus rougi par le liquide. On reçoit sur un filtre le peroxyde de fer et la litharge non dissoute, on lave avec de l'eau bouillante, on fait sécher à 100 degrés, on sépare la matière du papier, on brûle ce dernier dans une capsule de porcelaine; on traite par l'acide chlorhydrique étendu les cendres du filtre et la matière qui en a été séparée.

En chauffant à 100 degrés on dissout aisément l'oxyde de fer, mais on dissout aussi la plus grande partie de l'oxyde de plomb. On obtient ainsi deux dissolutions chlorhydriques, contenant l'une l'oxyde de fer, l'autre l'oxyde de manganèse, saturées toutes les deux, et à la température de 100 degrés, de chlorure de plomb. Les difficultés étant les mêmes pour les deux liqueurs, il nous suffira de considérer l'une d'elles, par exemple celle qui contient le chlorure de manganèse.

Pendant la filtration et le lavage, la liqueur se refroidit notablement; on voit se former au fond de la fiole des cristaux de chlorure de plomb; on attend que toute la liqueur soit arrivée à la température ordinaire, et on sépare par filtration les cristaux de chlorure; on les lave pendant quelque temps avec de l'eau froide. Ces cristaux entraînent une proportion très-appréciable de chlorure de manganèse, qu'on est forcé de négliger.

Dans la liqueur filtrée, on précipite le plomb par l'hydrogène

sulfuré, on sépare le sulfure par filtration, et on précipite enfin le manganèse à l'état de sulfure par l'ammoniaque et par le sulfhydrate d'ammoniaque. Le sulfure est ensuite transformé en oxyde rouge avec les précautions ordinaires.

Les opérations, ainsi conduites, sont assez simples, on se débarasse bien de la totalité du plomb, d'abord par la cristallisation du chlorure, ensuite par l'action de l'hydrogène sulfuré; mais le dosage du manganèse n'est pas exact, le poids obtenu par l'oxyde rouge est certainement trop faible. L'erreur commise est toujours assez forte, le volume des cristaux de chlorure de plomb étant très-grand.

On peut écarter cette cause d'erreur en précipitant tout le plomb à l'état de sulfure, mais cette précipitation est extrêmement difficile, en raison de la facilité avec laquelle le chlorure de plomb cristallise. On porte à l'ébullition la liqueur filtrée qui contient le manganèse, et de laquelle des cristaux se sont déjà déposés, on ajoute de l'eau bouillante. Lorsque les cristaux de chlorure de plomb sont entièrement dissous, on fait arriver un courant très-rapide d'hydrogène sulfuré, en ayant soin de chauffer la liqueur de manière à la maintenir constamment à une température voisine de 100 degrés.

A cette température, et dans l'état d'acidité que prend la liqueur lorsqu'il s'est formé une certaine quantité de sulfure de plomb, il est impossible de précipiter la totalité de ce métal à l'état de sulfure. Après avoir laissé l'hydrogène sulfuré agir pendant plusieurs heures, on filtre et on lave avec soin, avec de l'eau bouillante, le sulfure de plomb déjà formé. On verse peu à peu de l'ammoniaque dans la liqueur filtrée, afin de saturer la plus grande partie, mais non pas la totalité de l'acide chlorhydrique; on chauffe de nouveau à 100 degrés, et on fait agir l'hydrogène sulfuré.

On répète ces opérations jusqu'à ce que l'hydrogène sulfuré ne produise plus aucun précipité noir dans le liquide très-faiblement acide, non-seulement à l'ébullition, mais encore après refroidissement. On est alors certain d'avoir précipité le plomb entièrement à l'état de sulfure; la dernière liqueur contient tout le manganèse, pourvu qu'on ait eu soin de laver longtemps avec de l'eau bouillante les précipités de sulfure de plomb successivement obtenus.

On peut alors précipiter le manganèse par l'ammoniaque et par le sulfhydrate; la couleur du sulfure fait reconnaître si la séparation du plomb a été réellement complète, et si on doit procéder au dosage du manganèse, en transformant le sulfure en oxyde rouge.

Ces opérations sont beaucoup trop longues pour être applicables, et il faut, en général, se résigner à perdre un peu de manganèse, en suivant la marche que nous avons d'abord tracée, c'est-à-dire en se débarrassant de la majeure partie du plomb par la cristallisation du chlorure.

Etat d'oxydation du fer. — Il est quelquefois d'une grande importance de déterminer avec exactitude quel est l'état d'oxydation du fer dans un minéral; la même question se présente également, mais bien plus rarement, pour les minerais et pour les produits d'art. Le problème ne peut pas être résolu dans tous les cas, et lorsque la solution est possible, il faut opérer de manières très-différentes, suivant la nature de la substance proposée.

Ainsi, par exemple, lorsqu'il s'agit d'un minéral contenant seulement des oxydes de fer et du quartz, on obtient assez exactement la proportion de l'oxygène combiné avec le fer, en soumettant le minéral à l'action de l'hydrogène pur et sec, au rouge vif, et en constatant la perte de poids; on dose ensuite le fer et le quartz. On arrive ainsi très-rapidement à l'analyse complète, donnant les éléments nécessaires pour le calcul du fer oligiste et du fer oxydulé, ou bien pour l'évaluation du protoxyde et du peroxyde de fer.

Lorsque la substance proposée est de telle nature que l'hydrogène ne puisse pas réduire la totalité des oxydes de fer, ou bien que la perte de poids éprouvée dans l'hydrogène ne représente plus seulement l'oxygène combiné avec le fer, il faut suivre une marche toute différente; il faut attaquer la substance par l'acide chlorhydrique, et déterminer dans la liqueur acide les proportions du protoxyde et du peroxyde de fer. C'est là le cas le plus général, et le seul que nous puissions examiner maintenant.

Pour que les opérations faites sur la liqueur chlorhydrique puissent donner le résultat désiré, il est indispensable que cette liqueur contienne le protoxyde et le peroxyde de fer dans des proportions qui soient rigoureusenent celles dans lesquelles les

deux oxydes se trouvent dans la substance proposée. Il faut de plus que la liqueur acide ne renferme aucun corps qui ait une action oxydante ou réductrice, soit sur le protoxyde, soit sur le peroxyde de fer, soit sur les réactifs qui devront être employés pour déterminer les proportions des deux oxydes.

Ces conditions réduisent beaucoup le nombre des cas dans lesquels il est possible de faire la détermination dont nous nous occupons maintenant. Lorsqu'une substance minérale est difficilement attaquée par l'acide chlorhydrique, il est impossible d'éviter le contact de l'air avec la liqueur acide ; la dissolution chlorhydrique doit contenir plus de peroxyde de fer que la substance mise en expérience ; l'examen de la liqueur acide, au point de vue du degré d'oxydation du fer, n'offre plus aucun intérêt. Il en est de même lorsqu'il s'agit de minéraux, de minerais, ou de produits d'art contenant du manganèse. Il est, du reste, inutile de signaler les cas divers dans lesquels on ne doit pas chercher à faire la détermination ; il est toujours facile de se rendre compte de l'utilité ou de l'inutilité des opérations.

Considérons donc seulement une dissolution chlorhydrique renfermant du protoxyde et du peroxyde de fer ; elle est conservée dans un flacon entièrement plein de liquide, hermétiquement bouché, jusqu'au moment où les opérations peuvent être commencées. La liqueur est divisée en trois parties : dans l'une on dose le fer ; dans la seconde on évalue la proportion du peroxyde ; dans la troisième on cherche à déterminer le protoxyde. Le dosage du fer sert de vérification pour les résultats obtenus dans les deux dernières séries d'expériences.

1° Dosage du fer. — Dans le cas très-simple que nous considérons ici, la détermination du fer se fait avec beaucoup d'exactitude ; on fait passer la totalité du fer à l'état de peroxyde, on précipite par l'ammoniaque, et on pèse le peroxyde de fer fortement calciné.

2° Evaluation du peroxyde de fer. — On peut évaluer la proportion du peroxyde de fer en ramenant le perchlorure à l'état de protochlorure par le cuivre ou par l'argent, ou par l'action de l'hydrogène sulfuré. On opère dans des conditions telles qu'on puisse déterminer exactement l'argent et le cuivre qui se sont dis-

sous, le chlorure d'argent ou le soufre qui se sont produits dans cette transformation.

La liqueur acide est introduite dans une fiole pour laquelle on a préparé d'avance un bouchon capable de fermer parfaitement; on adapte au bouchon une lame de cuivre pur, bien décapée, exactement pesée, d'une longueur telle qu'elle occupe à peu près toute la hauteur de la fiole une fois que le bouchon est mis en place. On emplit d'eau récemment bouillie, on bouche la fiole, et on laisse le cuivre agir pendant plusieurs jours, à la température ordinaire. Cuivre métallique.

Le cuivre agit lentement sur le perchlorure de fer, et le ramène à l'état de protochlorure, en formant du protochlorure de cuivre (Cu^2Cl) qui se dissout. On n'est averti par aucun caractère net du moment où la réaction est achevée; on abandonne l'expérience à elle-même pendant trois ou quatre jours; ce temps est plus que suffisant pour la réduction au minimum de plusieurs grammes de perchlorure de fer.

Après ce temps on enlève la lame de cuivre, et on la pèse après l'avoir bien lavée à l'eau froide, et bien essuyée. Soit p la perte de poids éprouvée par la lame de cuivre; la proportion cherchée x de peroxyde de fer, contenue dans la liqueur proposée, est donnée par la formule :

$$x = p\,\frac{Fe^2O^3}{2\,Cu} = p\,1{,}235.$$

La liqueur acide est introduite dans une fiole qu'on remplit à très-peu près complétement avec de l'eau récemment bouillie; on y fait passer un poids connu d'argent métallique en poussière fine; on bouche hermétiquement la fiole, et on attend pendant plusieurs jours que l'action de l'argent ait amené la totalité du perchlorure de fer à l'état de protochlorure. Le chlorure d'argent produit dans cette réaction se dépose au fond de la fiole; il faut agiter de temps en temps, afin de renouveler le contact du métal avec la liqueur. Argent métallique.

La fin de la réaction est indiquée approximativement par la disparition de la couleur jaune du liquide; cependant il est prudent de laisser encore l'argent agir pendant au moins un jour, à partir du moment où on ne distingue plus de coloration jaune.

On fait alors passer sur un filtre, pesé d'avance, l'argent non dissous et le chlorure d'argent formé; on lave successivement avec de l'eau bouillante pour enlever le protochlorure de fer, avec de l'ammoniaque pour dissoudre le chlorure d'argent, enfin avec de l'eau pure. On sèche à 100 degrés et on pèse; soit p la perte de poids éprouvée par l'argent, la proportion du peroxyde de fer est donnée par la formule :

$$x = p\,\frac{Fe^2O^3}{Ag} = p\,0{,}724.$$

En comparant cette formule à la précédente, on voit que le coefficient du nombre p (qui est donné par la pesée du cuivre ou par celle de l'argent non dissous) est plus faible lorsqu'on opère avec l'argent; il devrait en résulter une approximation plus grande pour la détermination du peroxyde de fer; mais les pesées du cuivre sont un peu plus certaines que celles de l'argent, en sorte que les deux métaux doivent conduire à très-peu près au même degré d'approximation.

Modification. — Au lieu de peser l'argent métallique non dissous on peut prendre le poids p' du chlorure d'argent formé, et déduire la valeur de x de la formule :

$$x = p'\,\frac{Fe^2O^3}{AgCl} = p'\,0{,}545.$$

Le coefficient du poids p' est encore plus petit; cependant l'approximation obtenue pour le peroxyde de fer n'est probablement pas plus grande, parce que la pesée du chlorure d'argent n'est pas susceptible d'une très-grande exactitude. Il faut en effet, pour peser ce chlorure, décomposer par l'acide azotique la dissolution ammoniacale, qui en renferme la majeure partie, et, de plus, chercher à précipiter la petite quantité de chlorure d'argent que retient la dissolution chlorhydrique de protochlorure de fer. On n'a pas d'autre moyen de précipitation que d'étendre d'un volume d'eau considérable, et ce moyen est très-imparfait. D'ailleurs, le chlorure d'argent étant précipité complétement dans les deux liqueurs, sa pesée est plus délicate et toujours un peu moins exacte que celle de l'argent métallique.

Hydrogène sulfuré.

A la liqueur chlorhydrique proposée on ajoute un volume, relativement considérable, d'eau saturée d'hydrogène sulfuré; la

dissolution doit être récemment préparée et tout à fait limpide; elle doit contenir une quantité d'hydrogène sulfuré certainement supérieure à celle qui sera nécessaire pour la transformation du perchlorure de fer en protochlorure. La fiole, entièrement remplie de liquide, est de suite hermétiquement bouchée.

L'action de l'hydrogène sulfuré sur le perchlorure (donnant du protochlorure, de l'acide chlorhydrique et du soufre) commence presque immédiatement, mais elle n'est terminée qu'après un temps assez long. La liqueur acide, rendue d'abord louche par le soufre très-divisé, s'éclaircit lentement; il faut attendre qu'elle soit devenue tout à fait limpide; on est alors assuré que la réaction est terminée, et que le soufre est déposé avec une cohésion assez grande pour qu'on puisse le recueillir sur un filtre. On reçoit alors le soufre sur un filtre pesé, on le lave avec de l'eau bouillante, on sèche à 100 degrés, et on pèse de nouveau. L'augmentation de poids du papier donne le poids p du soufre qui a été produit dans la transformation du perchlorure de fer en protochlorure; on en déduit la proportion du peroxyde de fer par la formule :

$$x = p\frac{Fe^2O^3}{S} = p\,4{,}865.$$

L'emploi de l'hydrogène sulfuré ne permet pas d'obtenir beaucoup d'exactitude pour la proportion du peroxyde de fer. Il est très-difficile de recueillir la totalité du soufre qui est produit dans la réaction; il est encore très-divisé et passe facilement à travers les pores du papier, et cependant le trouble de la liqueur filtrée n'indique pas nettement qu'il y a une erreur commise, c'est-à-dire qu'on perd une partie du soufre qu'il s'agirait de recueillir. La liqueur acide doit, en effet, contenir encore de l'hydrogène sulfuré et, par suite, devenir louche au contact de l'air. La pesée du soufre sur le filtre laisse elle-même beaucoup à désirer. Enfin le coefficient du nombre p est très-fort, ce qui donne une importance plus grande aux erreurs.

Observation. — Les procédés que nous venons de décrire sont également applicables à une liqueur chlorhydrique contenant du protochlorure de manganèse et du perchlorure de fer; on peut donc les employer pour *évaluer* la proportion de fer que renferme une pareille liqueur. Cette marche est très-rarement suivie, parce

qu'il est souvent assez difficile de peser exactement ensemble la totalité des oxydes de fer et de manganèse, et qu'il faut alors, pour déterminer l'oxyde de manganèse, faire la séparation de l'oxyde de fer. L'évaluation du peroxyde de fer ne peut donc servir que dans certains cas spéciaux, lorsqu'il n'est pas utile d'obtenir exactement la proportion de l'oxyde de manganèse.

3° Évaluation du protoxyde de fer. — On peut déterminer la proportion du protoxyde de fer que renferme la liqueur chlorhydrique, en faisant agir sur cette liqueur une dissolution un peu concentrée de chlorure d'or, ou mieux encore de chlorure double d'or et de potassium.

Le chlorure d'or est décomposé par le protochlorure de fer, avec formation de perchlorure de fer et dépôt d'or métallique. La transformation complète de 3 *Fe Cl* produit 1 équivalent d'or.

A la liqueur proposée, assez fortement acide, on ajoute un excès de la dissolution d'or; on emplit complétement la fiole avec de l'eau récemment portée à l'ébullition, on bouche hermétiquement. La réaction a lieu d'abord un peu rapidement, mais elle se ralentit à mesure que la proportion du protochlorure de fer devient plus faible; elle n'est ordinairement terminée qu'au bout de vingt-quatre heures. La fin de la réaction n'est indiquée par aucun caractère sensible; il est donc prudent de laisser le chlorure d'or agir pendant deux jours.

On reçoit alors sur un filtre, pesé d'avance, l'or qui s'est déposé sous forme d'une poudre très-fine; on lave à l'eau chaude, on sèche à 100 degrés, et on pèse de nouveau. L'augmentation de poids du filtre donne le poids *p* de l'or produit dans la réaction. Il est bien difficile d'éviter qu'il n'y ait quelque différence dans l'état hygrométrique du papier lors des deux pesées; il en résulte un peu d'incertitude sur le poids de l'or. On peut se mettre à l'abri de cette erreur en pesant de nouveau l'or après l'avoir fondu. La fusion doit être conduite de la manière suivante : on sépare le plus possible le métal du papier; on mouille ce dernier, et on le saupoudre avec un mélange en parties égales de carbonate de soude et de litharge porphyrisée.

La poudre métallique est également mélangée avec 3 parties de carbonate de soude et 3 parties de litharge. On chauffe le tout jusqu'à fusion tranquille dans un petit creuset de terre; on met à la

surface de la matière fondue un mélange de 5 grammes de litharge avec 0gr30 de charbon de bois pulvérisé; on chauffe encore pendant quelques minutes, jusqu'à ce que la matière soit bien fluide: on laisse refroidir lentement. En cassant le creuset on trouve une scorie alcaline et un culot de plomb qui contient tout l'or. La coupellation du plomb donne ensuite l'or sous forme d'un bouton, qu'il est facile de peser très-exactement. Ces opérations sont très-simples et ne donnent lieu à aucune perte appréciable de métal, au moins lorsque l'opérateur possède une habitude suffisante des essais par la voie sèche.

La proportion du protoxyde de fer est donnée par la formule :

$$x = p\frac{3\,FeO}{Au} = p\,1{,}059.$$

On obtient par ce procédé, pour le protoxyde de fer, une approximation comparable à celle qu'on peut espérer pour le peroxyde de fer en se servant du cuivre métallique.

Procédé volumétrique. — On a publié, il y a déjà plusieurs années, une méthode volumétrique qui permet d'évaluer assez exactement, et avec une grande rapidité, la proportion de fer contenue dans les minerais. Cette méthode est très-rarement employée dans les usines; on lui préfère presque toujours l'essai par la voie sèche. Ce dernier exige, il est vrai, des opérations beaucoup plus longues, mais il a l'avantage de donner des renseignements précieux sur les qualités de la fonte, et sur les fondants qu'il convient d'employer dans le traitement métallurgique. Nous donnerons peu de détails sur le mode d'évaluation du fer par les liqueurs titrées.

Le principe de la méthode est le suivant : on dissout dans l'acide sulfurique étendu un poids déterminé du minerai, celui qui doit contenir environ 1 gramme de fer d'après l'aspect extérieur; on ramène la totalité du fer au minimum, soit par le zinc métallique, soit par l'acide sulfureux. Lorsqu'on a employé ce dernier agent de réduction on chauffe à 100 degrés, jusqu'à ce que l'excès d'acide sulfureux soit complétement expulsé. On verse peu à peu dans la liqueur faiblement acide une dissolution titrée de permanganate de potasse, contenue dans une burette graduée.

On agite vivement après chaque addition de permanganate; le protoxyde de fer décompose presque instantanément l'acide permanganique et passe à l'état de peroxyde, en sorte que la couleur rouge très-foncée de la liqueur titrée disparaît de suite par l'agitation. La peroxydation du fer est complète lorsqu'une goutte de permanganate produit dans la liqueur acide une coloration rose permanente. On lit alors sur l'échelle de la burette le volume employé de la liqueur titrée; de là on conclut la quantité de fer que renferme le poids de minerai mis en expérience.

Préparation de la liqueur titrée. — On dissout 1 gramme de fer dans l'acide sulfurique étendu, en opérant dans un ballon d'environ un litre de capacité, et en chauffant à 50 ou 60 degrés; lorsque le fer a disparu dans l'acide on fait arriver dans la liqueur un courant assez rapide d'acide sulfureux, pendant huit ou dix minutes; on chauffe à 100 degrés jusqu'à cessation de toute odeur.

On obtient ainsi une dissolution sulfurique, faiblement acide, contenant 1 gramme de fer, entièrement à l'état de sulfate de protoxyde. D'un autre côté, on a préparé une liqueur un peu étendue de permanganate; on en remplit une burette graduée; on verse peu à peu cette liqueur dans la dissolution sulfurique, en agitant chaque fois. La coloration rouge que donne chaque addition de la liqueur dans la dissolution disparaît d'abord très-rapidement, ensuite de plus en plus difficilement. Il faut alors chaque fois ajouter un volume plus petit de la liqueur, et lire sur l'échelle de la burette la division à laquelle répond le niveau du liquide.

On arrive assez facilement à verser dans la dissolution le volume de permanganate strictement nécessaire pour la peroxydation du fer, tel qu'une goutte de plus de la liqueur produit dans la dissolution une coloration rose permanente. Soit V ce volume; il est nécessaire qu'il soit assez grand, à peu près égal à deux fois la capacité des burettes ordinaires. Le titre de la liqueur se conserve bien pendant quelques jours; cependant il est toujours prudent de le vérifier au moment d'employer la liqueur pour la détermination du fer contenu dans les minerais.

Opération. — On commence par évaluer approximativement la teneur en fer du minerai proposé; on calcule d'après cette esti-

mation le poids A, qui contient à peu près 1 gramme de métal. — C'est le poids A, qu'il convient de prendre pour l'opération. On l'attaque par l'acide sulfurique étendu, à une douce chaleur, et on chauffe jusqu'à ce que l'oxyde de fer soit entièrement dissous. L'attaque doit être faite dans un ballon d'environ un litre de capacité, on étend d'eau de manière à ce que le volume du liquide soit à très-peu près égal au volume de la dissolution de sulfate de fer qui a servi à fixer le titre du permanganate. On amène tout le fer au minimum par l'action de l'acide sulfureux. Comme le fer se trouve ordinairement à l'état de peroxyde dans les minerais, il faut faire agir l'acide sulfureux en grand excès, et prolonger son action. Lorsque le courant d'acide sulfureux est rapide, lorsque la dissolution sulfurique est chauffée à environ 50 degrés, il suffit en général de plus d'une demi-heure pour que la réduction au minimum soit achevée.

Lorsqu'on pense avoir atteint le résultat désiré, on chauffe à l'ébullition pour chasser l'acide sulfureux; on verse ensuite progressivement la liqueur titrée de permanganate, en opérant comme nous venons de l'indiquer pour la fixation du titre de cette liqueur. Soit V′ le volume de permanganate qui a été employé pour la peroxydation totale du fer : le rapport $\frac{V'}{V}$ donne la quantité de métal que contient le poids A du minerai, et permet de calculer très-exactement la teneur cherchée.

D'après les indications précédentes, il y a peu de différence entre les deux volumes V et V′; de plus V est relativement très-grand. Les petites erreurs qui sont commises dans les déterminations de ces volumes ont donc très-peu d'influence sur leur rapport, et, par conséquent, sur la teneur en fer du minerai proposé.

Dans cette méthode, comme dans toutes celles qui ont été proposées pour évaluer divers métaux à l'aide de liqueurs titrées, il est essentiel de conduire dans des conditions presque identiques les deux opérations, dont l'une sert à fixer le titre de la liqueur, et l'autre donne la teneur du minerai. On obtient alors, en un temps extrêmement court, une approximation supérieure à celle que pourrait donner une analyse exacte. Le résultat est, au contraire, fort incertain, lorsqu'il y a trop de différence entre les deux opérations, pour la durée, pour la température, pour le degré

d'extension et d'acidité des dissolutions, pour les volumes de permanganate, etc.

Cette méthode est applicable à peu près à tous les minerais, même à ceux qui contiennent du manganèse, car le sulfate de protoxyde de manganèse, dans une dissolution un peu acide, n'exerce aucune action sur le permanganate. Pour ceux des minerais qui sont imprégnées de matières bitumineuses, il est nécessaire de détruire ces matières par le grillage, avant de traiter les minerais par l'acide sulfurique.

§ 3. — Minerais et minéraux.

Le fer métallique se trouve, d'après quelques savants, en filons et en lits très-minces dans les micaschistes du *Connecticut* (Amérique); mais l'existence de ces gisements n'est pas tout à fait hors de doute, et on n'a signalé dans aucune autre localité la présence du fer natif. Jusqu'ici le fer à l'état métallique n'existe d'une manière bien certaine que dans les aérolithes.

Le fer, engagé dans des combinaisons plus ou moins complexes avec l'oxygène, le soufre, l'arsenic, etc., forme un très-grand nombre d'espèces minérales. Il entre en proportion variable, mais souvent très-appréciable, dans la composition de presque toutes les roches, de la plupart des minéraux et des minerais. Nous nous occuperons ici seulement des principales espèces minérales du fer : le *fer météorique*, le *peroxyde anhydre et hydraté*, le *fer oxydulé*, la *franklinite*, les *carbonates*, les *silicates*, les *phosphates* et les *arséniates*, les *pyrites*, les *pyrites arsenicales*.

FER MÉTÉORIQUE.

Les aérolithes composés principalement de fer métallique existent dans un grand nombre de localités. On a signalé, comme les plus remarquables parmi ces pierres météoriques, celle de Sibérie, découverte par *Pallas*, pesant environ 800 kilogrammes; celle de *Chaco-Gualamba*, dans l'Amérique du Sud, dont le poids a été estimé par *Rubin de Celis* à plus de 15,000 kilogrammes; celle de *Bahia*, au Brésil, dont le poids est d'environ 7,000 kilogrammes, etc.

La surface de ces pierres est oxydée. A l'intérieur, le fer se présente avec sa couleur propre, et presque toujours avec une texture cristalline très-prononcée. On a fait l'analyse d'un grand nombre de fragments détachés de fers météoriques; dans tous on a constaté la présence du nickel en proportion variable de 1 à 20 pour 100. D'après cela, on admet généralement que la présence du nickel dans un échantillon de fer métallique d'une provenance inconnue suffit pour démontrer son origine météorique [1].

Les analyses faites jusqu'à présent ont signalé dans les fers météoriques des traces de cobalt, de chrome, de manganèse, d'arsenic, de soufre et de cuivre. De tous ces corps, le cobalt est le seul qui, avec le nickel, se présente quelquefois en proportion appréciable.

	(1)	(2)	(3)	(4)
Fer	90,00	91,40	85,09	87,50
Nickel	7,50	8,60	9,89	8,70
Cobalt	2,50	»	0,67	1,90
Cuivre	»	»	0,03	»
Soufre	»	»	0,84	»
Chrome	»	»	1,48	1,00
Manganèse	»	»	»	0,90
	100,00	100,00	98,00	100,00

(1) Les résultats se rapportent à un fragment de fer météorique de Sibérie rapporté par *Pallas*. Les seuls corps portés au tableau de l'analyse sont le fer, le nickel et le cobalt. Il est possible que les autres corps, soufre, chrome, manganèse, etc., n'aient pas été cherchés, car des expériences plus récentes ont démontré la présence du soufre dans quelques fragments du même aérolithe.

La même observation est applicable au second exemple (2), qui donne la composition d'un fragment détaché d'un aérolithe de *Santa-Rosa*, près de *Santa-Fé de Bogota*. On a probablement dosé seulement le nickel et déterminé le fer par différence.

(3) Fer météorique de *Zacatecas* (Mexique). Ce fer paraît d'une composition très-complexe. Outre les corps portés au tableau,

[1] On a signalé dans quelques pierres météoriques l'existence d'un composé défini de fer, de nickel et de phosphore; il est en grains ou en paillettes, d'un jaune assez vif, doués de l'éclat métallique. Sa composition se rapporte, d'après quelques chimistes, à la formule : Ni^3,Fe^4,Ph.

l'analyse a indiqué la présence du magnésium, du carbone et du phosphore.

(4) Fer météorique *d'Ellebogne*, remarquable par sa ductilité et par sa ténacité.

Analyse. — L'analyse des fers météoriques présente de grandes difficultés ; elle exige des opérations nombreuses et très-longues. Les résultats sont toujours assez incertains, d'abord parce qu'il s'agit de déterminer des quantités très-faibles de différents métaux dont les séparations ne se font pas avec netteté, ensuite et principalement parce qu'il faut diviser l'analyse en plusieurs parties, faites sur des fragments différents.

Il est bien certain que les aérolithes ne sont pas homogènes ; chacun des résultats partiels répond seulement au fragment sur lequel on a opéré. Pour obtenir un échantillon moyen, il faudrait limer 25 ou 30 grammes de l'aérolithe, et s'exposer, en opérant ainsi, à mélanger une proportion appréciable d'acier, provenant de la lime, avec la matière dont il s'agit de déterminer la composition. On doit peut-être attribuer à l'emploi de la lime la petite quantité de carbone qui a été signalée dans le fer météorique de *Zacatecas* et dans quelques autres aérolithes.

A l'aide d'un ciseau trempé très-dur on détache un grand nombre de très-petits fragments de l'aérolithe : on observe avec attention si le tranchant de l'outil se casse, et, dans ce cas, on recherche avec soin les éclats, afin de ne pas les mélanger avec le fer météorique lui-même. Les petits fragments sont ensuite mélangés de manière à produire une espèce de sable d'une homogénéité relative. De cette matière on prélève les poids qui sont nécessaires pour les diverses recherches chimiques. Les principales séries d'opérations sont les suivantes :

1° Recherche des métaux. — On attaque 5 ou 6 grammes de la matière par l'acide chlorhydrique. L'hydrogène qui se dégage entraîne le soufre, le phosphore, l'arsenic. On n'a pas à tenir compte de ces métalloïdes dans cette partie de l'analyse. Lorsque, après douze heures d'action de l'acide chlorhydrique, la dissolution des métaux n'est pas complète, on ajoute quelques gouttes d'acide azotique et on fait chauffer à l'ébullition.

Nous admettons que la matière métallique se dissout en totalité.

La liqueur chlorhydrique contient, ou du moins peut contenir, fer, nickel, cobalt, manganèse, chrome, cuivre, magnésium. On l'étend d'eau et on y fait arriver un courant un peu rapide d'hydrogène sulfuré. On bouche la fiole lorsque la liqueur est saturée de gaz, et on laisse en repos pendant douze heures. Après ce temps, on filtre, et on lave à l'eau bouillante le filtre et le précipité.

Il ne peut y avoir sur le filtre que du soufre et du sulfure de cuivre. Le seul corps à doser est le cuivre. On sèche le filtre, on le brûle dans une petite capsule de porcelaine avec les matières qu'il contient. La présence du cuivre est indiquée par un résidu noir adhérent à la couverte de la porcelaine. Il convient cependant de démontrer d'une manière plus certaine que ce résidu est du cuivre (oxyde et sulfate produits par le grillage du sulfure). On le traite par quelques gouttes d'acide azotique. Lorsque le résidu noir a disparu dans l'acide, on ajoute un peu d'eau, ensuite de l'ammoniaque. Cuivre.

La coloration bleue de la liqueur ammoniacale est la preuve à peu près certaine de la présence du cuivre; on reconnaît aisément à l'intensité de la couleur bleue s'il est possible de déterminer la proportion du métal. Dans ce dernier cas, on précipite de nouveau le cuivre à l'état de sulfure par le sulfhydrate, et on le pèse à l'état de sulfure Cu^2S, chauffé au rouge sombre à l'abri du contact de l'air. Généralement le cuivre est en quantité trop faible pour qu'on puisse le peser; mais on peut évaluer approximativement sa proportion d'après la coloration de la liqueur ammoniacale.

La liqueur acide filtrée contient de l'hydrogène sulfuré; elle est rendue *louche* par du soufre très-divisé, provenant de la décomposition du réactif. On chauffe pour chasser l'hydrogène sulfuré; on ajoute ensuite une certaine quantité d'acide acétique, et on sature à peu près complétement les acides par l'ammoniaque. On obtient ainsi une dissolution faiblement acidulée, ne contenant pas d'autre acide libre que l'acide acétique. Nickel et cobalt.

On fait arriver de l'hydrogène sulfuré en grand excès, on bouche la fiole, et on laisse en repos pendant vingt-quatre heures. Le nickel et le cobalt sont en totalité précipités à l'état de sulfures; le fer l'est seulement en partie; le manganèse, le chrome, le magnésium, une partie du fer restent dissous. On lave les

sulfures par décantations, en employant de l'eau chargée d'hydrogène sulfuré. Le lavage sur le filtre serait très-difficile, en raison de la facilité avec laquelle le sulfure de fer s'altère au contact de l'air.

Traitement du précipité. — Les sulfures sont dissous par l'acide chlorhydrique, auquel il est bon d'ajouter quelques gouttes d'acide azotique, les sulfures de nickel et de cobalt n'étant pas facilement attaqués par l'acide chlorhydrique seul. On chauffe pour chasser l'hydrogène sulfuré et pour rassembler le soufre. On sépare ce dernier par filtration. Dans la liqueur chlorhydrique le fer se trouve à peu près en totalité à l'état de protoxyde. On le fait passer à l'état de peroxyde au moyen du chlore ou de l'acide azotique. On précipite ensuite le peroxyde de fer par l'ammoniaque.

Les oxydes de cobalt et de nickel sont presque entièrement dissous; on peut même les enlever en totalité au peroxyde de fer en lavant longtemps cet oxyde avec de l'eau chargée d'ammoniaque ; mais il est préférable d'opérer de la manière suivante : le peroxyde de fer est lavé deux fois par décantation, puis dissous dans l'acide chlorhydrique, et précipité de nouveau par l'ammoniaque. Ce second précipité est reçu sur un filtre et lavé pendant quelque temps avec de l'eau ammoniacale. Il ne retient plus alors qu'une proportion tout à fait négligeable des oxydes de nickel et de cobalt. On pèse le peroxyde de fer après calcination.

C'est là un dosage partiel; une portion du fer est restée dans la liqueur acétique, dans laquelle on a fait passer l'hydrogène sulfuré.

On concentre un peu les liqueurs ammoniacales très-étendues, qui renferment le nickel et le cobalt; on précipite les deux oxydes par la potasse; on les pèse ensemble après calcination; on cherche ensuite à faire la séparation des deux oxydes par les opérations que nous décrirons dans les chapitres suivants.

Fer, chrome, manganèse, magnésium.

La liqueur acétique contient une partie du fer, la totalité du manganèse, du chrome, du magnésium. On ajoute un peu d'acide tartrique, on fait arriver un courant d'hydrogène sulfuré, et on sature peu à peu les acides par l'ammoniaque. Le fer et le manganèse sont entièrement précipités à l'état de sulfures, tandis que le chrome et le magnésium restent dissous.

On bouche la fiole, et on attend que les sulfures soient parfaitement rassemblés ; on décante la liqueur claire ; on la remplace par de l'eau chargée d'un peu de sulfhydrate et de quelques centigrammes d'acide tartrique ; on agite, et on laisse de nouveau les sulfures se déposer ; on décante une seconde fois. Il n'y a pas lieu de pousser plus loin le lavage des sulfures de fer et de manganèse, car les fers météoriques contiennent seulement des quantités très-faibles, souvent même des traces impondérables, de chrome et de magnésium.

Traitement des sulfures. — Les deux sulfures sont dissous dans l'acide chlorhydrique ; l'hydrogène sulfuré est chassé par la chaleur ; le soufre est séparé par filtration ; le fer est peroxydé par le chlore ou par l'acide azotique ; le peroxyde de fer est ensuite précipité par l'ammoniaque : il entraîne la totalité de l'oxyde de manganèse. Les deux oxydes sont pesés ensemble. Il faut enfin constater la présence du manganèse en faisant chauffer l'oxyde de fer avec de l'azotate de potasse, du carbonate de soude et de la potasse caustique.

En traitant par une dissolution faible de potasse la matière fondue au creuset de porcelaine ou au creuset d'argent, on obtient presque toujours une coloration verte, à peine sensible, indiquant seulement des traces de manganèse. Dans ce cas, on peut faire la somme des deux poids trouvés pour le peroxyde de fer, et calculer la proportion du fer en négligeant le manganèse.

Si, au contraire, la recherche qualitative dont nous venons de parler indiquait la présence d'une quantité dosable de manganèse, il faudrait recommencer toute la série des opérations sur un poids un peu plus fort de fer météorique, et chercher à faire la séparation des deux métaux, fer et manganèse.

Chrome et magnésium. —Les deux métaux sont contenus dans une liqueur qui renferme des acides chlorhydrique, acétique, tartrique, de l'ammoniaque et du sulfhydrate d'ammoniaque. On décompose le sulfhydrate par l'acide chlorhydrique, on chasse l'hydrogène sulfuré par la chaleur, on sépare le soufre par filtration. On évapore ensuite à siccité, et on calcine progressivement le résidu jusqu'au rouge sombre ; la fin de la calcination doit être faite sous le moufle, afin que le charbon produit par la décomposition de l'acide tartrique puisse être brûlé complétement. Il ne peut plus rester dans la capsule que le chrome et le magné-

sium, en partie à l'état d'oxydes, en partie à l'état de chlorures.

L'aspect et le volume du résidu de la calcination indiquent s'il convient de pousser plus loin les opérations. Il faut distinguer plusieurs cas différents.

1° Le résidu, très-peu abondant, presque impondérable, est coloré en vert; il contient certainement du chrome; on doit chercher s'il renferme en outre des traces d'un métal alcalin terreux.

2° Le résidu, très-faible comme dans le premier cas, n'est pas sensiblement coloré; il s'agit seulement de reconnaître la nature du métal alcalin terreux contenu dans le fer météorique.

3° et 4° Le résidu est appréciable, coloré en vert ou incolore. Nous ne nous arrêterons pas aux deux premiers cas; les recherches qualitatives dont il s'agit sont faites par les procédés que nous avons décrits dans la deuxième partie (IIe volume); elles ne présentent de difficulté qu'en raison de la très-petite quantité de matière sur laquelle elles doivent être effectuées. Nous ajouterons même que les résultats obtenus pour les métaux alcalins terreux, surtout pour le magnésium, doivent être considérés comme très-peu certains : on n'est jamais assuré de la pureté rigoureuse des réactifs employés, acides acétique et tartrique, ammoniaque et sulfhydrate; de simples traces de chaux et de magnésie, constatées par les recherches qualitatives, peuvent être attribuées aux réactifs, tout aussi bien, nous dirons même avec plus de probabilité, qu'au fer météorique soumis à l'analyse. Pour le chrome seulement il n'y a pas d'incertitude, et sa présence est indiquée par la couleur du résidu de la calcination.

Troisième cas. — Résidu appréciable et coloré. — On cherche à doser seulement les terres alcalines; pour déterminer le chrome, il convient de recommencer une autre série d'opérations sur une quantité plus grande de fer météorique. On traite le résidu calciné par l'acide chlorhydrique un peu étendu et à une température modérée; l'acide dissout aisément la totalité des terres alcalines et laisse insoluble la majeure partie de l'oxyde de chrome. On verse de l'ammoniaque dans la liqueur acide, on sépare par filtration le précipité très-léger d'oxyde de chrome, et on néglige la petite portion des terres alcalines qu'il peut entraîner; on ajoute successivement, dans la liqueur ammoniacale, de l'oxalate d'ammoniaque et du phosphate de soude; on pèse, s'il y a lieu, les précipités que produisent ces réactifs.

Jusqu'à présent on n'a trouvé que du magnésium dans les divers échantillons de fer météorique qui ont été analysés.

En tenant compte du nombre et de la longueur des opérations qu'on est obligé de faire avant de peser le phosphate de magnésie, en ayant égard à l'impureté possible, sinon probable, des réactifs, on doit être convaincu que les nombres indiqués pour le magnésium, dans les analyses qui ont été publiées, sont seulement des approximations; on ne doit pas même admettre comme rigoureusement prouvée la présence de ce métal alcalin terreux dans le fer météorique.

Pour déterminer le chrome, on attaque de 8 à 10 grammes de l'échantillon proposé par l'eau régale; on traite la liqueur par l'ammoniaque; on recueille le précipité sur un filtre; on le sèche à 100 degrés; on le calcine au rouge vif, en prenant les mêmes précautions que s'il s'agissait de peser le peroxyde de fer. L'oxyde de chrome se trouve en entier dans le précipité : on pulvérise la matière calcinée et on la soumet à l'action de l'hydrogène pur et sec, au rouge très-vif. L'action du réductif doit être prolongée pendant plusieurs heures, car il faut ramener à l'état métallique un poids assez fort de fer oxydé. Après refroidissement dans l'hydrogène, on traite par l'eau régale très-étendue: tout se dissout, à l'exception de l'oxyde de chrome, qui a perdu par calcination sa solubilité dans les acides faibles. On pèse l'oxyde calciné, et on calcule d'après son poids la proportion du chrome.

Observation. — On doit utiliser cette dernière série d'opérations pour constater l'absence du silicium dans le fer météorique : après l'attaque par l'eau régale et la précipitation par l'ammoniaque, la silice se trouve entièrement avec l'oxyde de fer; elle devient, comme l'oxyde de chrome, insoluble dans les acides par la calcination longtemps prolongée dans le gaz réductif; elle reste dans la partie non dissoute par l'eau régale très-étendue, soit à l'état de silice libre, soit à l'état de silicate d'oxyde de chrome. C'est donc dans cet oxyde qu'il faut chercher la silice.

Nous devons dire cependant que la silice ne se trouve peut-être pas en totalité avec cet oxyde : en effet, dans le cas où le fer météorique contient de faibles proportions de calcium ou de magnésium, il peut se former, pendant la calcination dans l'hydrogène, des silicates des terres alcalines, qui sont au moins partiellement dissous par l'eau régale faible. On a toujours, même

dans ce cas spécial, la majeure partie de la silice avec l'oxyde de chrome.

Après avoir pesé cet oxyde, on le fait fondre dans un très-petit creuset d'argent avec 2 parties de potasse pure, et avec 1 partie d'azotate de potasse : la matière fondue, détachée du creuset, est traitée par l'acide chlorhydrique ; la liqueur est évaporée à sec, et le résidu traité par l'acide chlorhydrique. Dans le cas où le fer météorique proposé renferme un peu de silicium, on obtient un résidu de silice. Il est, dans tous les cas, inutile de le peser, car il est impossible de rendre la silice tout à fait insoluble dans l'acide chlorhydrique en présence d'une proportion, relativement très-considérable, de chlorure alcalin.

On ne peut attendre de ces expériences qu'un résultat qualitatif : les causes de perte de silice sont, de plus, tellement importantes, qu'on n'est pas en droit de conclure l'absence du silicium lorsque l'acide chlorhydrique ne laisse aucun résidu. On peut seulement affirmer que si le fer météorique contient du silicium, il en renferme trop peu pour qu'on puisse le mettre en évidence par les opérations que nous venons d'indiquer.

2° Recherche du soufre. — Il faut consacrer 4 ou 5 grammes de matière à la recherche du soufre.

On traite par l'acide chlorhydrique un peu concentré, et on fait passer les gaz dans une dissolution ammoniacale de chlorure de cuivre. Lorsqu'il se forme un précipité dans cette dissolution, il faut le laver par décantations, l'attaquer ensuite par l'eau régale bouillante, et précipiter l'acide sulfurique par le chlorure de barium. Nous avons déjà donné le détail des opérations, et nous avons insisté sur les précautions nombreuses qu'il faut prendre pour obtenir, par cette méthode, le poids convenable de sulfate de baryte. Dans le cas spécial que nous considérons ici, les difficultés sont très-grandes, parce que la proportion du soufre est toujours extrêmement faible.

L'hydrogène sulfuré qui se produit par l'action de l'acide chlorhydrique est disséminé dans un volume relativement énorme d'hydrogène : on a toujours à craindre qu'une partie du gaz n'échappe à l'action absorbante de la liqueur ammoniacale; il faut cependant conduire le dégagement du gaz avec une certaine rapidité, afin de soustraire l'hydrogène sulfuré au contact

de l'air contenu dans l'appareil. C'est là, du reste, la principale cause d'erreur que présente la méthode que nous conseillons d'employer. Il est assez facile de doser exactement le soufre qui s'est déposé à l'état de sulfure de cuivre.

Les autres méthodes proposées pour le dosage du soufre donnent, dans le cas actuel, des résultats encore moins certains.

3° Recherche de l'arsenic. — On attaque par l'eau régale de 1 à 2 grammes de fer météorique, on étend de beaucoup d'eau, on sature par l'ammoniaque. Le précipité est très-volumineux, et contient certainement la totalité de l'arsenic à l'état de sous-arséniate de peroxyde de fer. Après l'avoir bien lavé à l'eau bouillante et par décantations, on le reçoit sur un filtre, on sèche à 100 degrés ; on sépare le mieux possible le précipité du papier. On peut, sans erreur appréciable, négliger la petite quantité de matière qui reste attachée au papier. On pulvérise le précipité desséché, on le traite par l'acide sulfurique pur, en évitant d'employer un excès d'acide.

Lorsque tout l'oxyde de fer a passé à l'état de sulfate, on étend d'eau et on fait arriver un courant d'acide sulfureux. En agissant ainsi on a pour objet de ramener le peroxyde de fer à l'état de protoxyde ; lorsqu'on pense avoir atteint ce résultat, on chasse l'acide sulfureux par la chaleur et on essaye la liqueur sulfurique dans l'appareil de Marsh. S'il se produit des taches arsenicales appréciables sur la porcelaine, on cherche à évaluer la proportion de l'arsenic d'après l'intensité de ces taches et d'après la rapidité avec laquelle elles se produisent.

Pour faire cette appréciation, il est indispensable d'entreprendre toute une série d'expériences sur des poids connus d'acide arsénieux, en se plaçant dans des conditions identiques avec celles dans lesquelles les opérations ont été faites pour le fer météorique. Il faut dissoudre dans l'eau régale des poids de fer métallique pur, égaux entre eux, et égaux au poids du fer météorique employé ; on doit ajouter l'acide arsénieux dans ces dissolutions, précipiter par l'ammoniaque ; traiter les précipités par l'acide sulfurique, et faire passer l'acide sulfureux dans ces dissolutions, avant de les introduire dans l'appareil de Marsh.

L'emploi de l'acide sulfureux est ici de toute nécessité ; sans lui on aurait dans l'appareil une quantité de peroxyde de fer

MENT DITS

ydrogène arsénié aurait lieu
irait difficilement des taches

l n'est pas possible d'obtenir
si certains que ceux auxquels
de relativement au phosphore
ongueur des opérations qu'on
à 5 grammes du fer météo-
beaucoup d'eau, et on traite
ate d'ammoniaque. On bouche
ndant plusieurs jours, afin de
ue se déposer entièrement. On
iques avec de l'eau chargée de
ntient une partie seulement de
le cas où le fer météorique ne
ables de chrome et de métaux
sulfures métalliques est trop
aver complétement. La liqueur
ne proportion assez grande de

ar l'acide chlorhydrique très-
tre un excès d'acide ; le sulfure
quand il est bien rassemblé,
trée pour chasser l'hydrogène

dans la liqueur. Comme l'acide
nement faible, il faut concen-
urer l'acide par l'ammoniaque,
gnésie ammoniacal. Lorsqu'il
te double, il adhère en totalité
possible de le peser exacte-
tuation approximative.
donc seulement qualitative;
oit qu'il se produise un préci-
ble de magnésie et d'ammo-
nésie ammoniacal ne donne

r cas, parce qu'on a dû em-

ployer une proportion très-grande de sulfhydrate, et que ce réactif renferme très-fréquemment des traces d'acide phosphorique. Pour lever tous les doutes, il faut préparer au laboratoire le sulfhydrate qui doit être employé, avec de l'ammoniaque parfaitement pure, ou bien essayer le réactif livré par les fabricants, en opérant sur un volume égal à celui dont on s'est servi dans l'analyse.

Dans le second cas, lorsqu'il ne s'est pas formé de précipité, l'incertitude provient principalement du chrome, du magnésium, etc., que peut contenir le fer météorique : ces métaux ne forment pas de sulfures par voie humide, et leurs oxydes donnent des phosphates insolubles dans l'ammoniaque.

D'après les observations que nous avons présentées, on peut reconnaître assez nettement une quantité très-faible de chrome dans le fer météorique ; mais de faibles proportions de métaux alcalins terreux, notamment de magnésium, échappent très-aisément aux recherches chimiques ; il est même tout à fait impossible de les constater lorsque le fer météorique contient un peu de phosphore. Il résulte de là que, pour le phosphore et pour le magnésium, les résultats négatifs obtenus dans les expériences n'indiquent pas nettement l'absence de ces corps dans l'échantillon proposé.

La présence du carbone est encore plus difficile à constater que celle du phosphore; nous réserverons pour le paragraphe suivant (analyse des fontes, des fers et des aciers) ce qui est relatif à la recherche du carbone.

En résumé, il est possible de reconnaître avec certitude et de doser avec une approximation suffisante : le fer, le cobalt, le nickel, le cuivre, le chrome et l'arsenic; on peut constater la présence du manganèse et du soufre; on peut quelquefois reconnaître le phosphore et le magnésium; mais, dans la plupart des cas, il n'est pas permis d'affirmer que les fers météoriques ne contiennent pas de phosphore et des métaux alcalins terreux, alors même que dans les expériences on ne trouve pas les plus faibles traces de ces corps.

PEROXYDE DE FER ANHYDRE.

Le peroxyde de fer anhydre existe dans un grand nombre de localités et dans des terrains divers; on peut distinguer :

très-grande : le dégagement de l'hydrogène arsénié aurait lieu avec une lenteur telle qu'on obtiendrait difficilement des taches arsenicales comparables.

4° Recherche du phosphore. — Il n'est pas possible d'obtenir pour le phosphore des résultats aussi certains que ceux auxquels on arrive pour l'arsenic. L'incertitude relativement au phosphore est la conséquence inévitable de la longueur des opérations qu'on est obligé de faire. On attaque de 4 à 5 grammes du fer météorique par l'eau régale ; on étend de beaucoup d'eau, et on traite par l'ammoniaque et par le sulfhydrate d'ammoniaque. On bouche la fiole, et on laisse en repos pendant plusieurs jours, afin de laisser au sulfure de fer le temps de se déposer entièrement. On filtre, et on lave les sulfures métalliques avec de l'eau chargée de sulfhydrate. La liqueur filtrée contient une partie seulement de l'acide phosphorique, même dans le cas où le fer météorique ne renferme que des traces impondérables de chrome et de métaux alcalins terreux : le précipité de sulfures métalliques est trop volumineux pour qu'on puisse le laver complétement. La liqueur sulfhydratée renferme d'ailleurs une proportion assez grande de sulfure de nickel.

On décompose le sulfhydrate par l'acide chlorhydrique très-étendu, en évitant avec soin de mettre un excès d'acide ; le sulfure de nickel se précipite en totalité : quand il est bien rassemblé, on filtre ; on chauffe la liqueur filtrée pour chasser l'hydrogène sulfuré, et on filtre de nouveau.

On cherche l'acide phosphorique dans la liqueur. Comme l'acide est certainement en quantité extrêmement faible, il faut concentrer le liquide par évaporation, saturer l'acide par l'ammoniaque, et verser un peu de sulfate de magnésie ammoniacal. Lorsqu'il se produit un précipité de phosphate double, il adhère en totalité aux parois de la fiole : il n'est pas possible de le peser exactement, il faut se borner à une évaluation approximative.

La recherche du phosphore est donc seulement qualitative ; de plus, le résultat est incertain, soit qu'il se produise un précipité appréciable de phosphate double de magnésie et d'ammoniaque, soit que le sulfate de magnésie ammoniacal ne donne lieu à aucune trace de précipité.

Il y a incertitude dans le premier cas, parce qu'on a dû em-

ployer une proportion très-grande de sulfhydrate, et que ce réactif renferme très-fréquemment des traces d'acide phosphorique. Pour lever tous les doutes, il faut préparer au laboratoire le sulfhydrate qui doit être employé, avec de l'ammoniaque parfaitement pure, ou bien essayer le réactif livré par les fabricants, en opérant sur un volume égal à celui dont on s'est servi dans l'analyse.

Dans le second cas, lorsqu'il ne s'est pas formé de précipité, l'incertitude provient principalement du chrome, du magnésium, etc., que peut contenir le fer météorique : ces métaux ne forment pas de sulfures par voie humide, et leurs oxydes donnent des phosphates insolubles dans l'ammoniaque.

D'après les observations que nous avons présentées, on peut reconnaître assez nettement une quantité très-faible de chrome dans le fer météorique ; mais de faibles proportions de métaux alcalins terreux, notamment de magnésium, échappent très-aisément aux recherches chimiques ; il est même tout à fait impossible de les constater lorsque le fer météorique contient un peu de phosphore. Il résulte de là que, pour le phosphore et pour le magnésium, les résultats négatifs obtenus dans les expériences n'indiquent pas nettement l'absence de ces corps dans l'échantillon proposé.

La présence du carbone est encore plus difficile à constater que celle du phosphore; nous réserverons pour le paragraphe suivant (analyse des fontes, des fers et des aciers) ce qui est relatif à la recherche du carbone.

En résumé, il est possible de reconnaître avec certitude et de doser avec une approximation suffisante : le fer, le cobalt, le nickel, le cuivre, le chrome et l'arsenic; on peut constater la présence du manganèse et du soufre; on peut quelquefois reconnaître le phosphore et le magnésium; mais, dans la plupart des cas, il n'est pas permis d'affirmer que les fers météoriques ne contiennent pas de phosphore et des métaux alcalins terreux, alors même que dans les expériences on ne trouve pas les plus faibles traces de ces corps.

PEROXYDE DE FER ANHYDRE.

Le peroxyde de fer anhydre existe dans un grand nombre de localités et dans des terrains divers ; on peut distinguer :

1° Le *fer oligiste* et le *fer spéculaire;*
2° Le *fer micacé;*
3° Les *minerais violets;*
4° L'*hématite rouge;*
5° Le *fer oxydé rouge*, compacte, granulaire ou terreux.

Fer oligiste. — Fer spéculaire. — Ces deux variétés se présentent en cristaux assez bien définis, ou en masses puissantes présentant la texture cristalline ; le nom de *fer spéculaire* est réservé aux lamelles cristallines d'origine volcanique. Les cristaux dérivent d'un rhomboèdre dont l'angle est de 86 degrés : la forme primitive est très-rare. Les cristaux ou les masses cristallines ont l'éclat métallique très-prononcé, et présentent quelquefois des irisations très-belles ; la couleur est ordinairement le gris très-foncé ; la poussière fine est toujours d'un rouge un peu violacé.

Les cristaux des terrains volcaniques se présentent en lamelles très-plates et très-brillantes ; l'éclat des surfaces les a fait comparer à des miroirs métalliques.

La densité du fer oxydé cristallisé ou cristallin est peu variable : elle est comprise entre 5 et 5.22.

Le fer oligiste existe en amas puissants et en filons dans les terrains très-anciens, principalement dans les micaschistes ; il est souvent mélangé de fer oxydulé, qui lui donne la propriété d'être partiellement attirable au barreau aimanté ; quelquefois il est accompagné de fer titané, d'oxyde de manganèse, de grenats et de silicates de fer un peu complexes. Il est plus rarement mélangé avec du fer chromé, avec des pyrites de fer et de cuivre, avec de la dolomie ou du carbonate de chaux. Les gangues les plus ordinaires des minerais oligistes sont le quartz et les schistes micacés.

Le fer oligiste, parfaitement porphyrisé, est difficilement attaqué par l'acide chlorhydrique : on ne parvient en général à le dissoudre complétement qu'en prolongeant pendant plusieurs jours l'action de l'acide chlorhydrique très-concentré, et en faisant chauffer à 80 ou 90 degrés.

En opérant ainsi, on s'expose à des pertes notables, les vapeurs acides entraînant toujours une quantité fort appréciable de chlorure de fer : il convient de commencer l'analyse de ces minerais par la réduction de l'oxyde de fer par l'hydrogène. Il est du

reste très-rare qu'il soit utile de faire l'analyse complète de ces minerais : on reconnaît aisément aux caractères extérieurs la nature des gangues et des minéraux qui accompagnent le peroxyde de fer ; l'essai par la voie sèche, suivi de l'analyse de la fonte, donne aux industriels tous les renseignements qui peuvent leur être utiles.

Fer micacé. — Cette variété du fer oxydé se présente assez rarement en masses puissantes : elle est presque toujours en veinules, ou en couches assez minces, dans les micaschistes ; elle se compose de paillettes très-petites, peu adhérentes, très-friables ; elle tache les doigts et le papier en rouge violacé : sa densité est de 4.80 à 5.00. Elle est un peu plus facilement attaquable par l'acide chlorhydrique que le fer oligiste cristallisé ou cristallin.

Le fer micacé a pour gangues ordinaires le quartz et les schistes micacés ; il contient presque toujours une proportion très-notable d'oxyde de manganèse.

Minerais violets. — On exploite dans un certain nombre de pays, notamment en Belgique, des amas puissants de minerais de fer, qui contiennent le peroxyde anhydre sous un état intermédiaire entre l'état cristallin et l'état compacte : on les désigne ordinairement sous le nom de *minerais violets*. Leur texture est un peu feuilletée, presque schisteuse ; leur couleur est d'un rouge violacé, tirant sur le gris métallique ; ils tachent un peu les doigts et le papier, comme le fer micacé, mais à un degré bien moindre ; leur poussière est d'un rouge presque vif. Ils sont intimement mélangés avec du quartz et de l'argile, plus rarement avec du carbonate de chaux et avec du sulfate de baryte ; ils contiennent assez souvent de l'oxyde de manganèse et quelquefois du phosphate de fer.

Ces minerais sont de très-bonne qualité, et donnent des fontes excellentes lorsqu'ils ne contiennent pas de phosphate de fer et de sulfate de baryte ; il est toujours indispensable de les analyser avec attention avant de les employer dans les hauts fourneaux.

Leur analyse est assez compliquée ; elle présente, comme celle du fer oligiste, cette difficulté spéciale que l'oxyde de fer n'est pas aisément dissous en totalité par l'acide chlorhydrique concentré. Cette difficulté a, pour les minerais violets, plus

d'importance que pour le fer oligiste, en raison de la nature des substances qu'il faut principalement chercher, le sulfate de baryte et le phosphate de fer.

Hématite rouge. — L'hématite rouge existe seulement en filons dans les terrains très-anciens ; sa couleur est le rouge plus ou moins violacé ; sa texture est concrétionnée ou fibreuse ; sa densité varie de 4.75 à 5.10 ; la poussière est d'un rouge assez vif, légèrement violacé. Elle contient presque toujours de l'oxyde de manganèse et de l'argile ; elle est plus rarement mélangée avec du quartz et avec du carbonate de chaux.

L'hématite est plus facilement attaquée par l'acide chlorhydrique que le fer oligiste ; il faut cependant encore, pour dissoudre entièrement le peroxyde de fer, faire agir pendant longtemps l'acide très-concentré à une température voisine de 90 degrés.

Fer oxydé rouge. — Le fer oxydé rouge se présente sous des aspects très-divers : en masses compactes et puissantes, contenant le peroxyde de fer anhydre, mélangé avec une proportion variable de quartz, d'argile, de carbonate de chaux ; en grains arrondis, très-petits, disséminés dans une argile rougeâtre, accompagnés quelquefois de quartz et de carbonate de chaux. Le peroxyde de fer anhydre rouge ou violacé colore avec plus ou moins d'intensité des couches puissantes d'argile et de grès.

Les minerais rouges, compactes ou en grains, ont une dureté et une densité très-variables ; leur richesse et leur valeur comme minerais, principalement au point de vue de la qualité de la fonte et des fers qu'ils peuvent produire, sont ordinairement inférieures à celles des minerais oligistes ; ils contiennent rarement du manganèse, et ils sont souvent phosphoreux.

Ils sont difficilement attaqués par l'acide chlorhydrique ; assez généralement on ne parvient à dissoudre la totalité du fer par l'action de cet acide qu'après avoir réduit l'oxyde par l'action de l'hydrogène.

Nous citerons seulement un petit nombre d'exemples numériques, les analyses faites sur des échantillons ne pouvant donner qu'une idée très-imparfaite de la valeur que peuvent

avoir les minerais qui contiennent le fer à l'état de peroxyde anhydre.

	(1)	(2)	(3)	(4)
Peroxyde de fer	90,30	98,90	92,50	88,00
Fer titané	7,25	»	»	»
Quartz	1,35	1,10	7,50	12,00
	93,90	100,00	100,00	100,00

	(5)	(6)	(7)
Peroxyde de fer	67,70	76,60	81,65
Quartz et argile	16,50	12,50	13,40
Silice	4,40	»	»
Alumine	5,80	5,50	»
Carbonate de chaux	1,20	»	»
Acide phosphorique	0,30	traces.	»
Eau	4,10	4,60	1,20
Acide titanique	»	»	1·25
Oxyde de manganèse	»	»	2,50
	100,00	99,20	100,00

(1) *Fer oligiste* provenant d'*Aïn-Mokta*, près de Bone (Algérie). Il est en masses d'un gris foncé, d'un éclat métallique assez vif; sa texture est cristalline; à l'aide du barreau aimanté on reconnaît aisément la présence d'un peu de fer oxydulé, formant des veinules irrégulières dans la masse de fer oligiste. Les nombres qui sont portés au tableau se rapportent à un échantillon non magnétique. L'analyse a été faite de la manière suivante :

Après réduction par l'hydrogène, le minerai a été traité par l'acide chlorhydrique très-étendu et froid; le fer dissous par l'acide a été dosé à l'état de peroxyde; la dissolution ne contenait des traces appréciables d'aucun autre corps. La partie insoluble dans l'acide a été calcinée et pesée; elle a été considérée comme un mélange de quartz et de fer titané : cette matière a été traitée par l'acide sulfurique et par le bisulfate d'ammoniaque. Ces réactifs ont laissé le quartz seul insoluble; le quartz a été pesé, et le fer titané a été calculé par différence. La liqueur sulfurique a été soumise seulement à des recherches qualitatives qui ont démontré la présence de l'acide titanique.

L'analyse n'a pas été faite avec plus de rigueur, parce qu'elle précédait l'essai par la voie sèche : le but principal de l'examen du minerai était l'analyse de la fonte donnée par l'essai.

(2) *Fer oligiste micacé*, provenant de Sardaigne. Il est en paillettes très-petites, d'un gris légèrement violacé, d'un éclat mé-

tallique très-vif; il est beaucoup trop divisé pour être aisément utilisé comme minerai dans les hauts fourneaux.

(3) *Fer oligiste compacte*, provenant de *Vence* (Valais). Il est d'un gris légèrement violacé; sa texture est à peine cristalline; son éclat est faiblement métallique : il est très-dur et laisse une faible trace sur le papier.

(4) *Minerai rouge compacte*, provenant de *Tierga* (Aragon). Il est d'un rouge un peu violacé et d'une faible dureté; il tache les doigts et le papier.

(5) *Minerai rouge*, compacte et terreux, provenant du *Nassau*. L'échantillon soumis à l'analyse est en fragments irréguliers, d'un rouge violacé, dénués de tout éclat; il tache les doigts et le papier. On distingue aisément dans le minerai le calcaire, le quartz et l'argile, en grains irrégulièrement mélangés avec l'oxyde de fer.

(6) *Minerai rouge*, provenant de *Thostes* (Côte-d'Or). Il est en grains arrondis, empâtés dans une argile compacte; les grains et l'argile sont d'une couleur rouge très-violacée; ils tachent fortement les doigts et le papier. Les nombres portés au tableau représentent la composition des grains séparés de la pâte argileuse.

(7) *Minerai oligiste*, du cap *Falcon*, province d'Oran (Algérie). Il est en masses presque compactes, présentant des parties légèrement micacées; sa couleur est le gris, tirant sur le rouge violacé; il présente dans certaines parties un éclat presque métallique; il tache faiblement les doigts et le papier.

Analyse. — Nous donnerons un seul exemple d'analyse, celle d'une hématite rouge contenant un peu d'oxyde de manganèse, ayant pour gangue du quartz et de l'argile.

C'est là, pour ainsi dire, le cas le plus simple, mais il est inutile d'entrer maintenant dans l'examen des minerais un peu complexes; les détails des opérations qui peuvent conduire à déterminer leur composition seront mieux à leur place dans les pages suivantes, quand nous décrirons les procédés d'analyse des minerais hydratés.

Première opération. — On calcine 5 grammes de minerai sous le moufle, ou du moins dans une atmosphère non réductrice; on pèse la matière calcinée. La perte de poids, ordinairement très-

faible, comprend l'eau et l'oxygène abandonnés par l'argile et par l'oxyde de manganèse. Le but principal de la calcination est de donner la somme des poids des matières fixes que contient le minerai, le fer et le manganèse étant amenés à des états déterminés d'oxydation, à l'état de peroxyde de fer et d'oxyde rouge de manganèse.

Seconde opération. — On soumet 3 grammes du minerai à l'action de l'hydrogène pur et sec ; on a l'attention d'élever très-lentement la température au rouge, afin d'éviter, autant que possible, l'action du quartz et de l'argile sur les oxydes métalliques. On arrive assez aisément à réduire la totalité de l'oxyde de fer sans qu'il se produise du silicate de fer ; mais il est impossible d'empêcher la formation du silicate de manganèse.

Après refroidissement dans l'hydrogène, on traite la matière par l'acide chlorhydrique très-étendu et à froid. L'acide dissout la totalité du fer et la majeure partie de l'oxyde de manganèse, sans attaquer sensiblement l'argile ni le silicate de manganèse qui a pu se former pendant la réduction.

On lave la partie insoluble par décantations, puis on la traite par l'acide chlorhydrique un peu concentré; on évapore à sec, et on reprend par l'acide chlorhydrique. La partie insoluble est reçue sur un filtre, lavée à l'eau bouillante, séchée, calcinée, et pesée.

Elle peut contenir du quartz, de l'argile inattaquée, de la silice provenant de l'argile et du silicate de manganèse qui ont été attaqués par l'acide concentré. On n'a pas d'intérêt à déterminer exactement les proportions de ces corps ; il est tout au plus utile d'examiner la matière à la loupe, afin de constater si elle renferme du quartz en quantité appréciable.

Les deux liqueurs acides contiennent : la première, un peu de manganèse et la totalité du fer ; la seconde, un peu de manganèse et d'alumine.

Première liqueur. — La liqueur est étendue, très-faiblement acide ; elle contient les deux métaux au minimum ; on ajoute de l'acide chlorhydrique : on fait passer un peu de chlore. Après avoir laissé ce gaz agir pendant quelques heures, on chauffe doucement, à 40 ou 50 degrés, jusqu'à ce que toute odeur de chlore ait disparu.

On verse de l'ammoniaque en grand excès, et on pèse le précipité après l'avoir lavé, séché et calciné. L'oxyde de manganèse est ordinairement en proportion très-faible dans les hématites; et l'ammoniaque précipite tout l'oxyde de manganèse en même temps que le peroxyde de fer; le poids du précipité calciné se rapporte aux deux oxydes. On redissout les oxydes dans l'acide chlorhydrique, et on cherche à faire leur séparation par l'une des méthodes que nous avons décrites.

Ces méthodes ne pouvant donner des résultats suffisamment approchés lorsqu'il s'agit d'évaluer un poids très-faible d'oxyde de manganèse, il serait peut-être préférable de faire seulement l'évaluation du peroxyde de fer contenu dans la liqueur chlorhydrique. On opère comme nous l'avons indiqué (page 406), pour déterminer les proportions du peroxyde et du protoxyde de fer contenus dans une liqueur chlorhydrique; l'oxyde de manganèse est calculé par différence. Les opérations sont certainement plus simples, et même les nombres obtenus sont très-exacts; mais cette méthode présente un inconvénient très-grave dans le cas actuel. Le but principal de l'analyse est de déterminer approximativement la proportion du manganèse, car c'est la présence de ce métal qui donne au minerai une valeur plus grande, en le signalant comme étant très-probablement propre à la production des fontes à acier. Il ne faut donc pas se contenter dans l'analyse d'évaluer la proportion du manganèse, il importe avant tout de démontrer la présence de l'oxyde.

De toutes les méthodes que nous avons décrites pour la séparation des deux oxydes métalliques, celle qui donne les résultats les moins inexacts est la précipitation du peroxyde de fer par la litharge. On ne doit examiner que la liqueur chlorhydrique, et on peut, sans erreur notable, laisser cristalliser le chlorure de plomb par refroidissement; il est alors assez facile de précipiter tout le plomb par l'hydrogène sulfuré, et de mettre ensuite le manganèse en évidence en saturant l'acide chlorhydrique et l'hydrogène sulfuré par l'ammoniaque. On transforme, s'il y a lieu, le sulfure de manganèse en oxyde rouge; on pèse l'oxyde, et on calcule le peroxyde de fer par différence.

Seconde liqueur. — La seconde liqueur chlorhydrique contient seulement de très-petites quantités d'oxyde de manganèse et d'alumine, et l'évaluation de l'oxyde de manganèse présente

seule quelque importance ; on ajoute un peu d'acide tartrique à la liqueur, et on précipite le manganèse à l'état de sulfure par l'hydrogène sulfuré et par l'ammoniaque. Lorsque le précipité est appréciable, on transforme le sulfure en oxyde rouge, et on le pèse.

Quant à l'alumine, qui est nécessairement sacrifiée dans cette opération, on peut obtenir pour elle une approximation bien suffisante en comparant les diverses pesées qui ont été faites. On a en effet la somme des poids des matières fixes par le résultat de la calcination, les poids du peroxyde de fer, de l'oxyde rouge de manganèse, et celui du quartz, de l'argile et de la silice qui n'ont pas été dissous par l'acide chlorhydrique après l'évaporation à sec. La différence entre ces derniers poids et le premier donne approximativement l'alumine qui a été dissoute par l'acide chlorhydrique.

FER OXYDULÉ.

Le fer oxydulé se présente sous des aspects très-divers : en petits cristaux octaèdres parfaitement nets, disséminés dans des roches schisteuses, amphiboliques, serpentineuses ; en masses quelquefois considérables, à texture cristalline ou presque compacte, dans lesquelles l'oxyde magnétique est mélangé avec plus ou moins de régularité avec du peroxyde de fer anhydre, avec du fer titané, du quartz, des schistes, des silicates, quelquefois même avec des pyrites de fer et de cuivre. On trouve sur les bords de la mer, dans un grand nombre de localités, des sables noirs composés de grains très-petits, provenant de la destruction de roches volcaniques ou métamorphiques, soit par les agents atmosphériques, soit par les eaux de la mer ; les grains appartiennent à des espèces minérales très-diverses, fer oligiste, fer oxydulé, fer titané, fer chromé, grenats, et silicates complexes.

Les cristaux isolés, bien définis et de petites dimensions, sont ordinairement très-purs, et leur composition se rapporte presque exactement à la formule Fe^3O^4. Ils sont d'un gris presque noir et donnent une poussière noire lorsqu'on les broie dans un mortier ; ils ont l'éclat métallique et sont attirables au barreau aimanté ; leur densité est supérieure à 5.

Les minerais magnétiques, à texture cristalline ou presque compacte, existent en masses considérables, en Suède, au lac

Supérieur (Amérique du Nord), etc.; en veines assez puissantes à *Dielette* (près de Cherbourg), à *Villefranche* (Aveyron), etc. Dans toutes ces localités les minerais magnétiques sont intercalés dans les strates ou dans les plissements des gneiss, des micaschistes, des roches métamorphiques.

Dans ces gisements le fer oxydulé est toujours mélangé assez intimement avec une proportion variable de peroxyde de fer. Le minerai est magnétique, magnétipolaire, ou au contraire il n'exerce qu'une action faible sur le barreau aimanté, suivant les proportions dans lesquelles se trouvent les deux oxydes Fe^3O^4, Fe^2O^3. La couleur, l'éclat, la forme des facettes cristallines sont toujours à peu près les mêmes; mais la couleur de la poussière est plus ou moins rouge suivant que le fer oligiste se trouve en quantité plus ou moins grande.

On peut donc se rendre compte assez aisément de la proportion, forte ou faible, de fer oligiste que renferment les minerais magnétiques. Il n'en est pas ainsi pour le fer titané, dont la présence n'influe pas sensiblement sur la couleur de la poussière; l'analyse seule peut indiquer si l'acide titanique se trouve en quantité appréciable. Le mélange de quartz, de micaschistes, de silicates divers, de pyrites de fer, de pyrites de cuivre, se reconnaît, au contraire, assez facilement par l'examen minéralogique.

Les minerais magnétiques contiennent presque toujours un peu d'oxyde de manganèse; ils renferment très-rarement du calcaire, et plus rarement encore de l'acide phosphorique.

Lorsqu'ils sont réduits en poudre impalpable, ils sont, en général, complétement attaqués par l'acide chlorhydrique concentré, mais l'attaque est presque toujours assez difficile : il faut faire chauffer longtemps, à la température de 80 à 85 degrés, pour obtenir la dissolution de la presque totalité du fer; on s'expose à perdre une quantité très-appréciable du fer, par suite de la volatilité du chlorure. Il vaut mieux, dans la plupart des cas, commencer l'analyse par la réduction des oxydes de fer par l'hydrogène; la perte de poids éprouvée pendant la réduction permet de calculer avec une approximation suffisante l'état d'oxydation du fer. Ce renseignement est utile seulement dans un petit nombre de cas spéciaux, notamment lorsque l'échantillon proposé ne renferme pas d'autres corps que le peroxyde de fer et l'oxyde magnétique.

En soumettant à un long grillage sous le moufle ces minerais magnétiques, porphyrisés, il y a toujours augmentation de poids; elle est due à la peroxydation de l'oxyde Fe^3O^4.

La matière grillée pendant plusieurs heures est encore légèrement attirable au barreau aimanté, et ne contient pas la totalité du fer à l'état de peroxyde; il est indispensable de faire intervenir l'acide azotique lorsqu'il est nécessaire d'obtenir la peroxydation complète. Après avoir grillé longtemps le minerai sous le moufle, on le laisse refroidir, puis on l'imprègne d'acide azotique; on chauffe lentement au rouge sous le moufle. L'augmentation de poids indique, pour les minerais de composition simple, l'oxygène absorbé par l'oxydule pour sa transformation en peroxyde, et permet de calculer approximativement la proportion des deux oxydes.

Nous citerons quelques exemples d'analyses faites sur des minerais magnétiques.

	(1)	(2)	(3)	(4)
Peroxyde de fer.....	49,00.....	58,00.....	62,50.....	80,55
Fer oxydulé (Fe^3O^4).....	19,00.....	26,00.....	24,90.....	17,45
Oxyde de manganèse....	1,30.....	1,25.....	»	»
Acide titanique.....	1,20.....	2,00.....	»	»
Gangue.....	28,50.....	12,50.....	12,60.....	2,00
	99,00	99,75	100,00	100,00

(1) *Minerai magnétique*, provenant des environs de *Marquette*, lac Supérieur (Amérique du Nord); il est compacte, mais criblé de cavités très-petites dans lesquelles on ne distingue pas de cristaux. Il est noir et presque sans éclat métallique; sa poussière est un peu rougeâtre. La gangue, intimement mélangée avec les oxydes de fer, paraît être la roche métamorphique, dans laquelle le minerai forme des amas très-puissants; elle est entièrement attaquable par l'acide chlorhydrique, et contient de l'alumine, du protoxyde et du peroxyde de fer, de la chaux et de la magnésie, combinés avec l'acide silicique. La présence de cette gangue empêche de déterminer avec exactitude la proportion du fer oligiste et celle du fer oxydulé; les nombres portés au tableau ont été calculés d'après l'augmentation de poids qu'éprouve le minerai lorsqu'on le grille sous le moufle, et lorsqu'on le calcine après l'avoir imprégné d'acide azotique.

Ces observations s'appliquent également à l'échantillon (2),

qui provient de la même localité ; il présente une texture cristalline, un peu feuilletée; la gangue est de même un silicate d'alumine, d'oxydes de fer, de chaux et de magnésie, facilement attaquable par l'acide chlorhydrique.

Les amas très-puissants de minerais de fer, dans les environs de Marquette sont exploités depuis un certain nombre d'années ; ils contiennent en proportions très-variables le fer oligiste et le fer oxydulé; la plus grande partie de la masse minérale est fortement attirable au barreau aimanté; quelques échantillons seulement n'ont aucune action magnétique. Cependant le fer oligiste doit être considéré comme l'espèce minérale dominante; le fer titané paraît être en quantité très-faible, et très-irrégulièrement mélangé dans la masse minérale.

Ces minerais sont très-riches et d'une qualité supérieure ; ils sont exportés en partie jusqu'à une grande distance de Marquette, et traités dans les hauts fourneaux; à Marquette même, on n'a encore établi que des bas foyers.

(3) *Minerai magnétique,* provenant d'*Iglesias* (Sardaigne). Il est presque compacte, d'un gris foncé, doué d'un éclat métallique peu prononcé ; sa poussière est brune. La gangue est intimement mélangée avec les oxydes de fer, et paraît être un silicate contenant, comme bases seulement, le protoxyde et le peroxyde de fer. Ce silicate est facilement attaqué par l'acide chlorhydrique concentré; sa présence empêche de déterminer exactement la proportion des deux espèces minérales, fer oligiste et fer oxydulé, qui sont mélangés très-irrégulièrement dans le gîte. Le minerai forme un filon très-puissant dans les schistes métamorphiques ; auprès des épontes du filon la proportion du silicate de fer est très-forte, elle est presque nulle vers le centre.

(4) *Minerai magnétique,* provenant de *Balaigt* (Pyrénées Orientales). Il est compacte, noir, peu brillant; sa poussière est d'un brun foncé ; il se présente en filons dans les schistes; la gangue est un mélange de quartz et de schistes inattaquables par les acides.

Analyse. — Nous donnerons très-peu de détails sur l'analyse des minerais magnétiques; ils ne contiennent que très-rarement des traces de phosphore et d'arsenic; lorsqu'ils renferment des pyrites de fer ou de cuivre, ces minéraux se présentent en mou-

ches irrégulièrement disséminées ; leur présence est mise en évidence par l'examen minéralogique. Il faut toujours choisir pour l'analyse des échantillons qui ne renferment pas de pyrites.

La proportion dans laquelle se trouvent le fer oligiste et le fer oxydulé est en général sans grande importance lorsqu'il s'agit des *minerais*. Pour les minéraux cristallisés on calcule aisément cette proportion par l'une des deux méthodes que nous avons déjà indiquées; on détermine la perte de poids dans l'hydrogène, ou l'augmentation de poids par grillage et par traitement par l'acide azotique ; on compare ensuite les nombres obtenus au poids total du fer.

Nous prendrons comme seul exemple d'analyse celle d'un minerai magnétique, contenant du fer titané, ayant pour gangue un silicate facilement attaquable par les acides. Les points les plus importants de l'analyse sont la détermination de l'acide titanique et celle de l'oxyde de manganèse. Quant à l'influence fâcheuse que le silicate peut avoir sur la qualité de la fonte, elle doit être appréciée d'après les résultats obtenus dans l'essai du minerai par la voie sèche.

On traite par l'hydrogène pur et sec, au rouge, 4 grammes du minerai, pulvérisés et passés au tamis de soie. Après refroidissement dans l'hydrogène, on attaque par l'acide azotique un peu concentré ; on évapore à sec, et on reprend par l'acide chlorhydrique. On doit prendre dans ces opérations les précautions que nous avons indiquées pour l'analyse des silicates.

Silice, acide titanique.

La partie insoluble, lavée à l'eau bouillante, séchée et calcinée, est pesée : cette matière contient la silice provenant du silicate et l'acide titanique du fer titané. Il peut arriver que le fer titané ne soit pas entièrement attaqué par l'acide azotique, après l'action réductrice de l'hydrogène ; on le reconnaît aisément à la couleur du résidu insoluble dans l'acide chlorhydrique. La détermination de l'acide titanique est alors un peu plus longue, et l'évaluation de la silice n'est pas très-exacte : considérons séparément les deux cas.

Premier cas. — Résidu blanc. — Après avoir pesé ensemble la silice et l'acide titanique, on les traite par l'acide sulfurique assez concentré, à une température un peu inférieure à 100 degrés. On prolonge pendant au moins vingt-quatre heures l'action de l'acide ; on laisse ensuite refroidir. On fait passer dans un

volume un peu grand d'eau froide; on sépare par filtration la silice qui n'est pas dissoute; on la pèse après calcination, et on déduit par différence le poids de l'acide titanique.

Il est indispensable de vérifier le nombre obtenu pour cet acide; à cet effet, on le précipite par l'ammoniaque de la dissolution sulfurique, on le lave avec de l'eau chargée de sel ammoniac, on le calcine, et on le pèse.

Il est difficile de précipiter entièrement par l'ammoniaque une très-petite quantité d'acide titanique; on obtient donc un nombre probablement plus exact en déduisant l'acide titanique par différence. La pesée directe de l'acide donne une vérification précieuse, en ce sens qu'on est bien certain de la présence de l'acide titanique; ensuite on est averti qu'il y a eu probablement perte de silice dans les opérations lorsque la différence entre les deux nombres est trop grande.

Second cas. — Résidu coloré. — Le résidu contient alors de l'oxyde de fer ou du fer titané non attaqué, en même temps que la silice et l'acide titanique. Après l'avoir pesé, on le porphyrise, et on le traite comme un *fer titané*, successivement par l'acide sulfurique et par le bisulfate d'ammoniaque. Dans la liqueur acide on dose le fer et l'acide titanique par les procédés que nous avons détaillés dans le chapitre VI; on calcule la silice par différence. On n'a plus alors la possibilité de tenir compte des pertes inévitables d'acide titanique; les erreurs commises sur cet acide se trouvent reportées sur la silice.

Oxyde de manganèse, oxyde de fer, etc.

La dissolution chlorhydrique contient : les oxydes de fer et de manganèse, l'alumine, la chaux et la magnésie, ces dernières bases provenant, ainsi qu'une partie des oxydes métalliques, de la gangue silicatée du minerai. On sature l'acide chlorhydrique par l'ammoniaque; ce réactif précipite l'alumine, les oxydes de fer et de manganèse, et une partie de la chaux et de la magnésie. On filtre, et on conserve la liqueur ammoniacale.

Précipité. — Les oxydes sont calcinés, et traités ensuite par l'hydrogène, au rouge; la matière, refroidie dans l'hydrogène, est attaquée, à froid, par l'acide chlorhydrique extrêmement étendu (quelques gouttes d'acide en présence de deux litres d'eau). Cet acide faible dissout le fer, le protoxyde de manganèse, la chaux et la magnésie; il laisse insoluble l'alumine seule. On pèse l'alumine après calcination.

Dans la liqueur chlorhydrique on fait arriver de l'hydrogène sulfuré, on sature progressivement par l'ammoniaque. Le fer et le manganèse sont précipités à l'état de sulfures; les deux terres alcalines restent dissoutes. Comme la chaux et la magnésie sont en quantité très-petite, il ne faut pas s'astreindre à laver avec soin les sulfures métalliques; il suffit de faire deux décantations, en employant de l'eau chargée de sulfhydrate.

Liqueurs ammoniacales. — Les liqueurs décantées sont réunies à la dissolution ammoniacale, qui contient le reste de la chaux et de la magnésie; on précipite successivement la chaux par l'oxalate d'ammoniaque, et la magnésie par le phosphate de soude.

Sulfures. — Les deux sulfures de fer et de manganèse (ce dernier métal est en proportion très-faible) sont dissous dans l'acide chlorhydrique; la liqueur est chauffée à peu près à 100 degrés, jusqu'à ce que l'hydrogène sulfuré ait été expulsé, et que le soufre soit bien rassemblé. Le soufre est séparé par filtration; le fer est ensuite peroxydé par l'acide azotique, et le peroxyde de fer précipité par l'ammoniaque. L'oxyde de manganèse est entraîné en totalité dans la précipitation.

Les deux oxydes sont calcinés et pesés; ils sont ensuite dissous dans l'acide chlorhydrique, et séparés par le moyen de la litharge, en suivant la marche que nous avons indiquée pour l'analyse du fer oligiste.

Ces dernières opérations étant un peu longues, il convient de ne les entreprendre qu'après avoir démontré qualitativement la présence d'une proportion appréciable de manganèse dans le minerai. Cette recherche préalable doit être faite comme nous l'avons déjà dit plusieurs fois : on chauffe à fusion, dans un creuset de porcelaine ou d'argent, 3 grammes de minerai porphyrisé avec du nitre, de la potasse et du carbonate de soude; après refroidissement, on traite la matière par une dissolution de potasse; l'intensité de la coloration verte que prend la dissolution lorsque le minerai contient du manganèse indique assez bien s'il y a lieu de faire la détermination de ce métal.

FRANKLINITE.

La *franklinite* ne se trouve que dans un très-petit nombre de localités; le gisement le plus important est auprès des villes de

Franklin et de *Sparte,* dans le New-Jersey (Amérique du Nord); la franklinite s'y présente en une série d'amas considérables, tantôt à peu près pure, mais plus ordinairement mélangée avec une autre espèce minérale, à laquelle on a donné le nom de *brucite.* Toutes les deux contiennent des oxydes de fer, de manganèse et de zinc, dans des proportions variables. La franklinite renferme ordinairement de 16 à 18 pour 100 d'oxyde de zinc, tandis que la brucite en contient plus de 80 pour 100, et peut être traitée comme minerai de zinc.

La franklinite est d'un noir très-brillant, elle a presque le même éclat que le fer oxydulé, auquel elle ressemble beaucoup pour la forme cristalline. Elle est tendre et se laisse aisément porphyriser; sa poussière est brune, sa densité est de 5.09 à 5.12. Elle n'exerce qu'une faible action sur le barreau aimanté. On trouve dans le New-Jersey des cristaux de franklinite parfaitement nets et d'une dimension considérable; ce sont des octaèdres, présentant quelques modifications sur les arêtes et aux sommets.

La franklinite est facilement attaquée par l'acide chlorhydrique concentré, sans qu'il se dégage du chlore; la dissolution contient le fer à l'état de peroxyde et le manganèse à l'état de protoxyde. Le minéral renferme donc, dans les oxydes de fer et de manganèse, la quantité d'oxygène nécessaire pour produire : peroxyde de fer, protoxyde de manganèse; mais cette indication n'est pas suffisante pour qu'on puisse déterminer avec quelque exactitude l'état réel d'oxydation de chacun des deux métaux.

Nous citons les résultats donnés par les analyses de deux cristaux très-nets :

Oxyde de zinc	17,00	23,50
Peroxyde de fer	66,00	69,00
Oxyde rouge de manganèse	16,00	7,20
	99,00	99,70

Le fer et le manganèse ont été pesés à l'état de peroxyde et d'oxyde rouge; ce sont ces poids qui ont été portés au tableau de l'analyse; d'après la proportion d'oxygène combiné avec les trois métaux, les cristaux paraissent se rapporter à la formule R^3O^4.

Analyse. — L'analyse de la franklinite présente des difficultés

spéciales, sur lesquelles nous ne pouvons pas insister ici; nous décrirons seulement dans le chapitre XIV les procédés de séparation de l'oxyde de zinc d'avec les oxydes de fer et de manganèse. Nous exposerons maintenant la méthode très-simple qu'il faut suivre pour évaluer avec une assez grande approximation les proportions des trois métaux. Nous ne parlerons pas de l'état d'oxydation du fer et du manganèse, aucune des méthodes proposées jusqu'ici ne pouvant donner pour cette question une solution satisfaisante.

On pèse exactement 2 grammes de franklinite porphyrisée; on place la matière dans une capsule de platine pesée d'avance, on l'imprègne d'acide azotique et on chauffe très-progressivement sous le moufle jusqu'au rouge vif. On pèse après refroidissement; l'augmentation de poids, P, de la capsule donne la somme des poids de l'oxyde de zinc, du peroxyde de fer et de l'oxyde rouge de manganèse. On sépare la matière de la capsule, et on pèse de nouveau cette dernière, dans le cas où une partie des oxydes lui reste adhérente; cette seconde pesée donne le moyen de rapporter aux 2 grammes de franklinite les résultats qui seront obtenus dans les opérations suivantes, opérations qui ne peuvent être faites que sur les oxydes séparés de la capsule.

Nous admettrons, pour ne pas compliquer les explications, qu'on parvient à détacher du platine la totalité des oxydes. **Evaluation du manganèse.**

On porphyrise les oxydes; on les traite par l'acide chlorhydrique concentré, en recueillant le chlore dans une dissolution chlorhydrique de chlorure de barium, dans laquelle on fait arriver de l'acide sulfureux; on prend toutes les précautions que nous avons indiquées pour l'essai commercial des minerais de manganèse. On pèse le sulfate de baryte, et on calcule d'après son poids la proportion de l'oxyde rouge de manganèse, et par suite celle du manganèse métallique.

On traite de nouveau 2 grammes de franklinite par l'acide azotique, dans une capsule de platine pesée d'avance; on chauffe jusqu'au rouge; on pèse après refroidissement. On sépare les oxydes de la capsule, et on les soumet à l'action de l'hydrogène, au rouge très-vif. On a soin de faire passer l'hydrogène avec rapidité, et de prolonger son action pendant au moins deux heures au rouge vif; on laisse refroidir dans l'hydrogène. **Evaluation du fer, du manganèse et du zinc.**

L'oxyde de zinc est entièrement réduit, et le métal est volati-

lisé en totalité; il ne reste dans la nacelle, dans laquelle on a placé les oxydes, que le fer métallique et le protoxyde de manganèse.

On prend le poids P′ de cette matière; on la traite par l'acide azotique, dans la capsule de platine pesée d'avance; on évapore à sec, et on calcine progressivement jusqu'au rouge très-vif; on pèse après refroidissement. On obtient par cette dernière opération le poids P″ du peroxyde de fer et de l'oxyde rouge de manganèse. Comme on a déjà fait l'évaluation de l'oxyde rouge de manganèse, on en déduit immédiatement la proportion du peroxyde de fer : la différence, P—P″, donne l'oxyde de zinc.

Comme vérification, on calcule les proportions du peroxyde de fer et de l'oxyde rouge de manganèse, en suivant la marche que nous avons exposée précédemment et en partant des deux nombres P′,P″. On obtient ainsi, à la suite d'un petit nombre d'opérations assez simples, les proportions des trois oxydes, avec une approximation suffisante. Il est même douteux qu'on puisse arriver à des nombres aussi exacts en faisant les séparations et les dosages des trois métaux.

PEROXYDE DE FER HYDRATÉ.

Le peroxyde de fer hydraté se rencontre dans presque tous les terrains, et sous les aspects les plus divers : en filons, en amas, en couches souvent très-puissantes. Les variétés les plus importantes sont : l'*hématite brune;* les *minerais compactes;* les *minerais terreux ou cloisonnés;* les *minerais en grains;* les *minerais oolithiques;* les *ocres;* les *minerais des marais.*

Presque tous ces minerais ont été déposés dans l'état sous lequel on les trouve à l'époque actuelle; mais quelques-uns, notamment les minerais terreux, les minerais cloisonnés, proviennent d'altérations de pyrites de fer par les agents atmosphériques. Ils se présentent à la partie supérieure de filons ou d'amas puissants, dont la partie inférieure renferme seulement des sulfures métalliques, ordinairement pyrites de fer, blende et galène. La limite entre les oxydes et les sulfures est toujours à la profondeur à laquelle les eaux de la surface ont pu pénétrer dans les filons ou dans les amas. A cette limite on trouve, sur une certaine hauteur, des sulfures entourés d'oxydes. En les étudiant avec atten-

tion on peut aisément se rendre compte du mode d'altération des sulfures, et des actions qui ont produit le peroxyde de fer hydraté.

Hématite brune. — L'hématite brune existe en filons et en amas dans les terrains anciens, et quelquefois à la séparation des terrains anciens et des terrains secondaires. Elle se présente en masses concrétionnées, en rognons, en stalactites ; la couleur est le brun très-foncé ; la structure fibreuse est très-prononcée : l'éclat, faiblement métallique, n'est bien marqué qu'à la surface des rognons.

Dans les géodes d'hématite brune on trouve parfois des aiguilles cristallines, et plus rarement des cristaux assez nets. La forme primitive des cristaux est le prisme rhomboïdal droit, dont l'angle est de 95° 14′ : le côté de la base est à peu près égal à la hauteur du prisme. Ces cristaux sont très-brillants, mais peu durs : leur densité est de 4.30 à 4.40 ; ils contiennent de 8 à 9 pour 100 d'eau : sous ce rapport ils diffèrent notablement de l'hématite brune concrétionnée, qui renferme de 14 à 15 d'eau pour 86 à 85 de peroxyde de fer.

Les hématites renferment très-souvent de l'oxyde de manganèse, probablement hydraté, intimement mélangé avec l'oxyde de fer. Ces minerais manganésifères, traités convenablement dans les hauts fourneaux, donnent facilement des fontes blanches à grandes lamelles, tenant de 3 à 4 pour 100 de manganèse, et possédant à un très-haut degré la propension aciéreuse. Les hématites contiennent assez fréquemment, en mélange intime, du quartz et de l'argile : elles contiennent moins souvent du calcaire ou de la dolomie, et très-rarement du sulfate de baryte ; elles ne renferment presque jamais du soufre, du phosphore, de l'arsenic : elles constituent généralement d'excellents minerais.

Les hématites, ainsi que toutes les autres variétés de minerais hydratés, sont attaquables par la plupart des acides un peu concentrés, notamment par les acides chlorhydrique, azotique et oxalique. L'acide acétique très-étendu, agissant à froid, exerce une action dissolvante très-faible sur l'oxyde de fer ; mais cette action n'est jamais nulle, alors même qu'on laisse l'acide agir seulement pendant un temps très-court sur le minerai. L'acide acétique, concentré à l'aide de la chaleur, ne dissout que très-difficilement la totalité de l'oxyde de fer.

La densité des hématites dépend de la proportion des gangues terreuses : elle descend rarement au-dessous de 3.00, et s'élève, dans les échantillons parfaitement purs, jusqu'à 3.92.

Minerais compactes. — Minerais en roche. — Ces minerais remplissent ordinairement des cavités, souvent de grandes dimensions, à la séparation de deux terrains différents, ou dans les calcaires jurassiques. Ils sont d'un brun moins foncé que la couleur ordinaire de l'hématite; leur texture est compacte, et leur cassure irrégulière. On observe, dans la masse minérale, des géodes à surfaces un peu brillantes et mamelonnées; la texture du minerai, auprès de ces géodes, est légèrement fibreuse, analogue jusqu'à un certain point à celle de l'hématite.

Les minerais compactes contiennent rarement une proportion un peu forte d'oxyde de manganèse; ils sont mélangés très-irrégulièrement avec des matières terreuses, carbonate de chaux, dolomie, quartz, argile, alumine hydratée, et même sulfate de baryte. Cette dernière espèce minérale paraît être, presque dans tous les gisements, d'une formation plus récente que les minerais; elle forme dans la masse minérale des veines ou des veinules, dont on peut suivre la continuation en dehors des amas.

Les minerais compactes sont généralement très-estimés, car ils donnent des fontes et des fers de bonne qualité : ils ne contiennent presque jamais de soufre, de phosphore, d'arsenic; ils ne contiennent que très-rarement des silicates de fer en mélange intime. Le sulfate de baryte est la matière minérale, nuisible à la qualité de la fonte, qu'ils renferment le plus ordinairement, et il est facile d'en débarrasser à peu près complétement les minerais exploités par un triage convenable.

La densité de ces minerais est variable avec la proportion et avec la nature des gangues terreuses : elle est rarement supérieure à 3.50.

Minerais terreux. — Minerais cloisonnés. — Ces minerais proviennent presque toujours, ainsi que nous l'avons déjà dit, de l'altération de sulfures métalliques par les eaux de la surface; ils se trouvent en tête, et jusqu'à une certaine profondeur, de filons et d'amas très-puissants, dont ils constituent ce que les mineurs appellent le *chapeau de fer*. On les rencontre également

en boules et en rognons dans les terrains les plus divers, perméables aux eaux de surface. L'origine de ces rognons est la même ; ils proviennent de l'altération des pyrites de fer.

On désigne plus spécialement sous le nom de *minerai terreux* l'oxyde de fer qui se trouve à la partie supérieure des filons et des amas de sulfures métalliques ; le nom de *minerai géodique* ou de *minerai cloisonné* est appliqué aux boules et aux rognons isolés.

La texture est très-variable : dans certaines parties des minerais terreux et des minerais cloisonnés on reconnaît très-bien la structure fibreuse ou cristalline des pyrites. La couleur est le brun très-foncé. Les parties fibreuses ou cristallines forment des cloisons irrégulières, ou bien elles constituent la surface arrondie des boules, et laissent des cavités entièrement vides, ou remplies par du minerai terreux ou par des gangues terreuses.

Aux affleurements des filons et des amas la masse minérale est terreuse et presque sans consistance, ou bien compacte et assez dure, ou bien encore criblée de petites cavités irrégulières.

Ces minerais sont presque toujours d'une richesse médiocre, et souvent ils sont fort impurs : il est facile de s'en rendre compte en remontant à leur origine. Les pyrites de fer sont ordinairement accompagnées de divers sulfures métalliques, de pyrite arsenicale, de blende, de galène, de pyrite de cuivre, de cuivre gris ; elles sont mélangées avec des gangues terreuses, quartz, carbonate de chaux, sulfate de baryte. D'un autre côté, les eaux de surface, qui ont produit l'altération, sont chargées d'air atmosphérique et d'acide carbonique ; elles tiennent en dissolution de la silice, du carbonate et du sulfate de chaux ; elles contiennent presque toujours de l'acide phosphorique.

Les minerais de fer provenant d'altération des sulfures peuvent donc contenir, et contiennent en effet très-fréquemment : du quartz, de la silice, des silicates facilement attaquables par les acides, de l'argile, du carbonate de chaux, et plus rarement de la dolomie ; du sulfate de baryte, du sulfate de chaux, du sous-sulfate de fer, des sulfures non altérés, principalement de la galène et de la pyrite de fer ; des sous-arséniates et des phosphates ; des oxydes, carbonates, silicates, sulfates ou sous-sulfates, etc., de zinc, de plomb, de cuivre. Quelques minerais terreux renferment de l'acide antimonique ; plusieurs même sont

notablement aurifères et argentifères, bien que les métaux précieux soient presque toujours en proportion trop faible pour qu'on puisse les extraire économiquement.

La majeure partie du fer se trouve dans ces minerais à l'état de peroxyde hydraté; il est impossible de déterminer quelle proportion d'eau renferme cet hydrate. Il est facilement et entièrement dissous par les acides azotique et chlorhydrique un peu étendus.

Minerais en grains. — Ces minerais, très-abondants dans le centre de la France, forment des lentilles ou des amas irréguliers, dans les terrains tertiaires, et à la séparation de ces terrains avec les couches supérieures des terrains jurassiques et crétacés; ils remplissent les anfractuosités des bancs calcaires, et paraissent être contemporains des dépôts tertiaires.

Les gisements contiennent le peroxyde hydraté en grains sphériques, ellipsoïdaux, ou même de formes irrégulières, engagés dans une pâte argileuse ou dans des marnes ferrugineuses. Les grains sont aisément séparés, par lavage, de la gangue argileuse ou marneuse, et sont seuls traités comme minerais de fer. Les grains sphériques ont des dimensions très-variables dans les divers gisements exploités: leur diamètre est presque toujours inférieur à $0^m,01$; les plus petits ont la grosseur des grains de millet. Les grains ellipsoïdaux sont généralement plus gros; les grains irréguliers ont souvent plusieurs centimètres dans leurs plus grandes dimensions.

La texture présente une grande diversité: assez généralement les grains sont formés de couches concentriques, déposées autour d'un noyau terreux, grain de sable ou de calcaire; les couches extérieures sont les plus riches et les plus dures.

Ces minerais contiennent du peroxyde de fer hydraté, assez intimement mélangé avec du quartz, de l'argile, des marnes; ils renferment très-rarement du phosphore, de l'arsenic et du soufre; aussi donnent-ils presque tous des fontes assez pures. Les minerais ne sont pas ordinairement manganésifères; les fontes et les fers qu'ils servent à produire n'ont pas la propension aciéreuse.

Minerais oolithiques. — Ces minerais forment des couches puis-

santes et continues dans les calcaires oolithiques ; ils se présentent en grains extrêmement petits, tantôt d'un brun foncé, tantôt rougeâtres, quelquefois même d'un bleu terne et sale, empâtés dans une gangue calcaire ou marneuse, presque toujours elle-même assez riche en peroxyde de fer.

Dans ces grains, le peroxyde de fer hydraté est presque toujours mélangé d'une manière très-intime avec de l'alumine hydratée, avec de la silice, avec du quartz, du carbonate de chaux, avec de l'argile calcaire.

Certaines couches contiennent des grains d'une nature toute différente, irrégulièrement disséminés dans la masse minérale ; les uns sont terreux et bleuâtres, et paraissent être formés de silicate d'alumine et de protoxyde de fer, ils sont légèrement magnétiques, et peuvent être assez bien séparés par le barreau aimanté ; d'autres grains, également attirables à l'aimant, sont presque noirs, cristallisés en octaèdres : ils contiennent de l'acide titanique, des oxydes de fer et de manganèse ; ils peuvent être considérés comme du fer titané.

La plupart des couches de minerais oolithiques contiennent de l'acide phosphorique, en proportion très-notable ; cet acide existe probablement sous deux états : comme phosphate de fer ou d'alumine, intimement mélangé avec l'oxyde de fer hydraté ; comme phosphate de chaux, dans les coquilles transformées en minerai oolithique, que plusieurs couches contiennent en quantité très-grande.

Quelques minerais sont traités directement, c'est-à-dire sans lavage préalable, dans les hauts fourneaux : la fonte obtenue est généralement assez cassante, et contient une proportion notable de silicium et de phosphore.

Pour d'autres minerais des mêmes pays, on a pris l'habitude de séparer les gangues argileuse et calcaire par un lavage au patouillet. Les minerais lavés ne sont ordinairement pas beaucoup plus riches que les minerais bruts, et contiennent dans une proportion tout aussi grande les silicates et les phosphates. Il en résulte que la plupart du temps le lavage ne produit aucun avantage appréciable, capable du moins de compenser les difficultés sérieuses qui résultent, pour le traitement métallurgique, de l'extrême division des minerais lavés. Ils ne pourraient être passés facilement et économiquement dans les hauts four-

neaux qu'après avoir été agglomérés à l'aide de la chaux hydraulique. La plupart des propriétaires d'usines ont reculé jusqu'à présent devant les embarras que susciterait l'installation d'ateliers spéciaux pour l'agglomération des minerais menus. Ce serait là cependant un progrès considérable dans la métallurgie du fer : les dépenses, du reste très-faibles, qu'entraînerait la fabrication des briquettes avec les minerais menus, seraient largement compensées par l'économie de combustible, la régularité et la durée des campagnes, par une qualité meilleure de la fonte. Il est certain que, par suite du mélange intime de la chaux avec le minerai, les fontes seraient rendues bien moins phosphoreuses et moins siliceuses.

Minerais des marais. — Les minerais de fer de formation très-récente, tels que ceux des terrains tertiaires, des alluvions modernes, des marais tourbeux, etc., sont exploités dans un petit nombre de localités, et donnent généralement des fontes très-cassantes, très-chargées de silicium, de soufre, de phosphore, et souvent d'arsenic. Ils paraissent avoir été déposés par des eaux de surface qui se sont chargées d'oxyde de fer au contact de pyrites de fer en décomposition. Ils représentent par conséquent un mode spécial de décomposition des pyrites de fer, analogue à celui qui est constaté pour les blendes, l'altération suivie de transport à une certaine distance, par les agents atmosphériques et par les eaux chargées d'acide carbonique.

Ces minerais sont plus impurs encore que les minerais géodiques et cloisonnés. Ils contiennent souvent du sulfate de chaux, des phosphates divers (de chaux, d'alumine, d'oxyde de fer), de la silice, de l'alumine hydratée, des sous-sulfates. Ils contiennent l'oxyde de fer hydraté intimement mélangé avec des matières terreuses, quartz, argile, carbonate de chaux ; ils renferment rarement du sulfate de baryte et de l'oxyde de manganèse.

Leur aspect est assez variable, et ne suffit pas pour les caractériser convenablement. C'est en les étudiant sur place qu'on parvient à se rendre compte de leur mode de formation. Ils sont ordinairement à la fois compactes et cloisonnés, d'une couleur brune très-foncée, analogue à celle de l'hématite brune. Ils présentent à la cassure un éclat gras et résineux, qu'on ne rencontre pas dans les hématites ; leur texture n'est jamais fibreuse, mais

elle est fréquemment subcristalline. Les cavités irrégulières sont tapissées, quelquefois même remplies, de matières diverses, de sable, d'argile ferrugineuse ou calcaire, de carbonate de chaux terreux, et bien rarement d'oxyde de manganèse très-impur.

Ocres. — Les ocres sont des mélanges intimes d'argile, ou bien d'argile et de calcaire, avec du peroxyde de fer anhydre ou hydraté. Ces matières se présentent en couches peu puissantes, dans un certain nombre de localités, dans les terrains secondaires et même dans les terrains tertiaires. Ces couches sont colorées en jaune, en brun jaunâtre, en rouge plus ou moins foncé. Lorsque la proportion de l'oxyde de fer est un peu grande, ces couches sont exploitées comme minerais de fer. On ne donne le nom spécial d'*ocres* qu'aux dépôts ferrugineux susceptibles d'être employés comme matières colorantes, et contenant généralement moins de 15 à 20 pour 100 d'oxyde de fer.

L'aspect et l'intimité du mélange des matières terreuses et métalliques établissent seuls la distinction entre les ocres et les substances terreuses, qui contiennent également de l'oxyde de fer, mais dont on ne peut tirer aucun parti soit dans la métallurgie, soit dans les arts. L'analyse ne donne à cet égard que des indications d'un intérêt douteux.

Nous donnons dans les tableaux suivants la composition d'un certain nombre de minerais hydratés.

HÉMATITES.

	(1)	(2)	(3)	(4)	(5)
Peroxyde de fer.....	70,00....	74,00....	79,00....	75,00....	75,05
Oxyde de manganèse..	1,50....	4,50....	6,50....	6,00....	1,45
Argile.....	14,50....	11,50....	2,50....	»	12,50
Quartz.....	»	»	»	11,00....	»
Eau.....	13,25....	10,00....	12,00....	8,00....	11,00
	99,25	100,00	100,00	100,00	100,00

(1) *Hématite brune*, des environs de *Dax* (Landes). L'échantillon analysé est concrétionné, noir et brillant à la surface; la texture est fibreuse; la couleur de la poussière est le brun très-foncé.

(2), (3), (4) *Hématite* de *Rancié* (Ariége). Le minerai en masse est mamelonné. Les deux échantillons (2), (3) sont bruns, presque noirs, à texture compacte. La poussière est d'un brun très-

foncé. L'échantillon (4) ne provient pas de la même partie du gisement que les deux autres. La gangue de l'oxyde de fer est principalement quartzeuse.

(5) *Minerai* de *Sommo-Rostro*, près de Bilbao (Espagne). Il est compacte, d'un brun moins foncé que le minerai de Rancié. Il renferme beaucoup moins d'oxyde de manganèse. La cassure est unie, un peu brillante.

MINERAIS COMPACTES.

	(6)	(7)	(8)	(9)	(10)	(11)
Peroxyde de fer.....	77,00...	78,40...	57,25...	40,20...	35,50...	20,00
Oxyde de manganèse..	3,40...	2,60...	3,50...	» ...	» ...	»
Chaux.....	» ...	» ...	10,00...	» ...	1,00...	1,25
Magnésie.....	» ...	» ...	2,00...	» ...	» ...	»
Alumine.....	1,20...	» ...	1,60...	34,10...	44,00...	48,40
Silice.....	» ...	» ...	» ...	11,00...	5,50...	8,70
Argile.....	4,00...	5,30...	4,00...	» ...	» ...	»
Quartz.....	» ...	» ...	» ...	» ...	» ...	»
Eau, acide carbonique.	14,40...	13,70...	21,00...	14,00...	13,50...	21,10
	100,00	100,00	99,35	99,30	99,50	99,45

(6) *Minerai hydraté* de la carrière *Rattier* (Aveyron). Il est d'un brun très-foncé, presque noir dans certaines parties. La cassure est esquilleuse. La poussière est d'un brun foncé. Bien que ce minerai ne présente pas la texture concrétionnée de l'hématite, il s'en rapproche beaucoup par sa composition.

(7) *Minerai hydraté* provenant de *Minas Geraès* (Brésil). Il est brun et compacte. La poussière est brune comme celle des hématites.

(8) *Minerai hydraté* provenant de la mine *Meboudja* (Algérie). Il est compacte, brun dans certaines parties, et brun presque noir dans d'autres. Sa cassure n'est nullement fibreuse : elle possède par places un éclat résineux.

(9), (10), (11) *Minerai alumineux* des *Baux*. En grains irréguliers, d'un brun rougeâtre. Il se dissout entièrement dans les acides, avec une effervescence nulle ou très-faible. Les trois échantillons analysés contiennent des proportions très-différentes d'alumine et de silice. La présence de la silice doit être une grande difficulté pour la préparation de l'aluminium. Les minerais des Baux sont trop pauvres pour être traités comme minerais de fer.

MINERAIS CLOISONNÉS ET GÉODIQUES.

	(12)	(13)	(14)	(15)	(16)
Peroxyde de fer.....	81,50....	80,00....	67,00....	63,00....	69,50
Oxyde de manganèse..	»	6,15....	»	»	»
Chaux.....	»	»	»	»	3,80
Alumine.....	1,20....	1,45....	»	»	»
Acide phosphorique...	0,60....	0,75....	0,25....	1,55....	0,20
Quartz et argile.....	5.00....	1,15....	19,40....	21,00....	12,00
Eau, acide carbonique.	11,00....	10,00....	13,20....	14,10....	14,00
	99,10	99,50	99,85	99,65	99,20

Ces cinq minerais proviennent de l'altération de pyrites de fer. Ils contiennent tous des traces de soufre et d'arsenic. On a dosé ces deux corps dans les fontes obtenues dans les essais par la voie sèche. L'acide phosphorique a pu être déterminé dans les minerais eux-mêmes.

(12) *Minerai cloisonné* de *Régnéville*, près Coutances (Manche). Il est presque compacte, mais criblé de petites cavités non remplies. Sa couleur est très-variable dans les diverses parties du même morceau, du brun foncé au brun rougeâtre et au brun jaunâtre; la poussière est brune. On reconnaît encore à la cassure la texture cristalline des pyrites.

(13) *Minerai cloisonné* de la mine de *Torrent* (Pyrénées-Orientales). Le peroxyde hydraté forme des cloisons irrégulières, d'une épaisseur variable, d'un brun très-foncé. Les cavités sont tapissées d'un matière terreuse, noire, manganésifère. C'est à cette matière qu'il faut attribuer la forte proportion d'oxyde de manganèse qui a été trouvée dans l'analyse.

(14) *Minerai géodique* de *Vimhund* (Puy-de-Dôme). Le minerai lui-même est d'un brun très-foncé et présente à la cassure la texture cristalline des pyrites de fer. Les cavités sont tapissées d'argile sableuse, d'une couleur jaunâtre.

(15) *Minerai cloisonné* des environs de *Boulogne-sur-Mer*. Il est presque compacte, d'un brun très-foncé, criblé de petites cavités entièrement vides.

(16) *Minerai géodique* d'*Attigneville* (Vosges). L'échantillon analysé a la forme d'un rognon ellipsoïdal, dont le grand axe a $0^m,15$. L'épaisseur du minerai ne dépasse pas $0^m,01$. Le vide intérieur est tapissé de sable. L'oxyde de fer est d'un brun foncé;

il a l'éclat résineux, et la cassure présente une texture légèrement fibreuse.

MINERAIS EN GRAINS.

	(17)	(18)	(19)	(20)	(21)	(22)
Peroxyde de fer.....	55,00...	31,50...	48,50...	35,00...	54,00...	57,50
Alumine.....	3,25...	2,00...	3,25...	2,00...	3,25...	2,60
Silice.....	1,50...	0,25...	1,50...	1,00...	1,10...	1,40
Chaux.....	» ...	» ...	» ...	» ...	4,00...	1,10
Oxyde de manganèse....	» ...	2,90...	» ...	» ...	» ...	»
Sable et argile.....	23,60...	53,60...	35,00...	51,60...	23,60...	18,90
Eau, acide carbonique...	16,50...	9,30...	11,20...	9,70...	13,50...	17,70
	99,85	99,55	99,45	99,30	99,45	99,20

Ces divers minerais ne contiennent que des traces peu sensibles de soufre, de phosphore, d'arsenic. A l'essai par la voie sèche, ils donnent des fontes résistantes.

(17) *Minerai en grains* de *Dun-le-Roy*. Il est en grains arrondis, à peu près réguliers; leur grosseur est celle des grains de chènevis: Dans l'échantillon soumis à l'analyse, les grains étaient empâtés dans une argile ferrugineuse, presque aussi riche en fer que les grains eux-mêmes. Les résultats portés au tableau se rapportent aux grains seuls.

(18) *Minerai en grains* de *Schwabweiler*. Ce minerai est traité à l'usine de *Niederbronn*. Les grains sont très-irréguliers. Leur couleur varie du brun noirâtre au brun jaunâtre. Il est probable que la proportion du manganèse doit être très-variable dans les diverses parties du gisement. La fonte obtenue à l'essai contient beaucoup de silicium et des traces de phosphore; elle résiste cependant très-bien sous le marteau.

(19) *Minerai en grains* de *Cosne* (Nièvre). Les grains sont arrondis, et irréguliers de forme et de dimensions. Leur couleur est également variable du brun au brun jaunâtre. La fonte obtenue à l'essai renferme un peu de soufre. Il est possible que les grains soient imprégnés de sulfate de chaux.

(20) *Minerai en grains* de *Brioude* (Haute-Loire). Les grains sont arrondis, de dimensions un peu variables; les plus nombreux ont la grosseur d'un pois; ils sont d'un brun rougeâtre. La poussière est également un peu rouge.

(21) *Minerai en grains* de *Vougeot* (Côte-d'Or). Les grains sont très-petits, de la grosseur des grains de chènevis. Ils sont bien

arrondis et bruns. La fonte obtenue par l'essai est très-résistante; elle ne renferme aucune trace de soufre, de phosphore, d'arsenic; elle contient à peine quelques millièmes de silicium.

(22) *Minerai en grains* de *la Chapelle* (Nièvre). Les grains sont assez gros et très-irréguliers; leur couleur est le brun jaunâtre. Ce minerai donne à l'essai de la fonte très-résistante, contenant peu de silicium, ne renfermant aucune trace de soufre, de phosphore et d'arsenic.

MINERAIS OOLITIQUES.

	(23)	(24)	(25)	(26)	(27)
Peroxyde de fer.....	63,40....	65,00....	60,00....	35,20....	54,00
Alumine.....	1,10....	0,60....	5,20....	0,60....	1,10
Chaux.....	3,60....	5,30....	5,10....	»	»
Silice.....	3,00....	2,20....	10,50....	2,50....	3,50
Sable et argile.....	13,30....	9,00....	2,00....	52,10....	28,30
Acide phosphorique.....	0,55....	traces.	0,30....	traces.	0,40
Eau, acide carbonique.....	14,65....	17,35...	16,40....	9,20....	12,50
	99,60	99,45	99,50	99,60	99,80

(23) *Minerai oolitique* d'*Ars-sur-Moselle*. Il est d'un rouge assez foncé, et contient des débris de coquilles, des fragements de bélemnites, etc., auxquels on attribue la présence de l'acide phosphorique. Il est certain que les débris de coquilles contiennent une petite quantité de phosphate de chaux; mais le minerai lui-même doit renfermer un peu de phosphate de fer ou de phosphate d'alumine, car on constate la présence de l'acide phosphorique, même après avoir séparé avec le plus grand soin tous les fragments de fossiles.

Les nombres qui sont portés au tableau pour la silice et pour l'alumine représentent les quantités de ces deux corps que dissout l'acide chlorhydrique concentré; d'après le rapport, 3 : 1, qui se trouve entre ces deux nombres il est probable que l'argile est partiellement attaquée par l'acide, et que le minerai ne contient pas d'alumine hydratée libre. La même observation s'applique aux quatre autres minerais.

(24) *Minerai oolitique* de *Hayanges* (Moselle). Il est d'un brun jaunâtre, à peine aggloméré; il se réduit en sable très-fin par la pression des doigts; il ne contient pas de grains magnétiques, qui se trouvent en proportion assez forte dans d'autres couches de minerais oolitiques de la même localité. Il donne, à l'essai par

voie sèche, de la fonte siliceuse, contenant de deux à trois millièmes de phosphore et un peu de soufre.

(25) *Minerai oolitique* des environs d'*Eurville* (dans la Haute-Marne), Il se trouve en couche puissante et très-étendue, à une faible distance de la surface du sol; il est assez dur et d'un brun foncé. Les grains sont empâtés dans une argile ferrugineuse et calcaire, qui est presque entièrement attaquable par l'acide chlorhydrique. Il contient quelques débris coquilliers, mais il doit renfermer en outre du phosphate de fer, car les morceaux choisis avec la plus grande attention contiennent encore une quantité très-notable d'acide phosphorique. Il produit, dans les hauts fourneaux, comme dans les essais par voie sèche, de la fonte très-cassante, contenant beaucoup de silicium, de phosphore et même un peu d'arsenic. Le même minerai, lavé, donne des fontes notablement moins phosphoreuses, et surtout moins siliceuses.

(26), (27) *Minerai oolitique* de *Boulogne-sur-Mer*. Les deux échantillons ont été pris dans deux couches différentes de la même localité: le premier est d'un brun jaunâtre; le second est d'un brun très-foncé. Ils contiennent tous les deux une proportion très-notable d'acide phosphorique; les fontes qu'on obtient par l'essai renferment plus de 2 pour 100 de phosphore, et sont très-cassantes.

Grains magnétiques. — Plusieurs minerais oolitiques renferment des grains presque noirs, ou d'un vert foncé, attirables au barreau aimanté; ces grains magnétiques ont été analysés par plusieurs chimistes; dans les uns on a trouvé seulement de l'oxydule de fer, dans les autres un mélange d'oxydule, de peroxyde, de silicate d'alumine et de protoxyde de fer; d'autres grains renferment un peu d'acide titanique. Il nous paraît impossible de donner des indications générales sur leur composition; nous citerons seulement celle des grains magnétiques, qui sont disséminés dans les couches du minerai bleu oolitique de *Hayanges* (Moselle). Ils contiennent:

Protoxyde de fer	74,70
Silice	12,40
Alumine	7,80
Eau	5,10
	100,00

Il est assez difficile d'interpréter rationnellement cette composition : la silice est en quantité trop faible pour saturer les deux oxydes, et même en admettant que l'alumine soit combinée comme acide avec le protoxyde de fer, cette dernière base se trouve en grand excès relativement aux acides :

OCRES.

	(28)	(29)	(30)	(31)
Peroxyde de fer	23,00	5,30	23,00	28,00
Alumine	4,50	17,00	3,25	6,50
Silice	7,80	14,20	4,60	11,60
Chaux	traces.	»	2,50	traces.
Sable fin et argile	50,40	62,50	58,05	48,00
Eau, acide carbonique	14,50	0,60	8,60	5,60
	100,00	99,60	100,00	99,70

(28) *Ocre rouge*, provenant des environs d'*Aix* (Bouches-du-Rhône). Elle est compacte, à grain très-fin, d'un rouge légèrement jaunâtre ; la proportion d'eau très-forte que contient cette matière doit être combinée avec l'argile, car l'oxyde de fer est certainement à l'état anhydre, au moins pour la plus grande partie.

(29) *Argile ferrugineuse* de *Vis-Artoit* (Pas-de-Calais). La terre est d'un brun presque noir, à grain très-fin ; elle devient d'un beau rouge par calcination ; la terre calcinée peut être employée comme ocre rouge ; les nombres portés au tableau se rapportent à la terre soumise à une forte calcination.

(30) *Ocre jaune* de *Saint-George* (Cher). Cette matière forme une couche peu puissante et de forme lenticulaire, dans l'argile plastique ; elle a une belle couleur jaune ; son grain est très-fin.

(31) *Ocre jaune* des environs de *Boulogne-sur-Mer*. Elle se présente en couche peu puissante, très-compacte, d'un très-beau jaune : elle contient de 15 à 16 pour 100 de sable quartzeux très-fin.

MINERAIS RÉSINEUX.

	(32)	(33)	(34)	(35)
Peroxyde de fer	72,50	51,20	68,35	77,40
Oxyde de manganèse	»	5,10	»	3,25
Alumine	2,30	1,25	0,75	2,60
Silice	1,25	0,15	0,60	1,50
Acide phosphorique	1,30	0,50	1,15	0,50
Acide arsénique	0,10	0,30	0,55	0,05
Chaux	»	»	1,65	2,00
Eau, acide carbonique	12,40	11,40	8,90	8,00
Argile	9,00	29,45	17,60	4,00
	98,85	99,35	99,55	99,30

Ces quatre minerais contiennent une trace de sulfate de chaux ; ils donnent à l'essai par voie sèche des fontes très-cassantes, renfermant beaucoup de silicium, de phosphore, d'arsenic, et contenant un peu de soufre.

(32) *Minerai* de *Faverolle* (Corrèze). Il est presque compacte, d'un brun foncé et terne dans certaines parties, d'un brun noirâtre avec éclat résineux dans d'autres parties. Cet éclat, ainsi que la proportion considérable d'acides phosphorique et arsénique, qu'il renferme, tendent à faire considérer ce minerai comme un produit d'altération des pyrites.

(33) *Minerai* de *Bourg-Lastic* (Puy-de-Dôme). Il est, comme le précédent, presque compacte et d'une couleur très-variable, du brun jaunâtre au brun rougeâtre et même au noir; il a l'éclat résineux très-prononcé.

(34) *Minerai* de *Paffendal* (Moselle). Il est d'un brun foncé, il a l'éclat résineux ; il est criblé de cavités très-petites, tapissées de quartz blanc et terreux.

(35) *Minerai* de *Fontainieux*, près de *Marseille*. Il est d'un brun très-foncé ; sa cassure est esquilleuse et présente un éclat particulier, presque résineux ; il est criblé de cavités irrégulières, mais très-petites, tapissées d'une matière blanche, terreuse, faisant une vive effervescence par les acides.

Bien que les deux minerais de *Bourg-Lastic* et de *Fontainieux* renferment une forte proportion d'oxyde de manganèse, ils donnent des fontes très-impures et des fers de qualité inférieure.

Analyse. — Les minerais hydratés étant ceux qui sont traités dans le plus grand nombre d'usines, nous présenterons maintenant quelques considérations générales, qui sont applicables à tous les minerais de fer. L'examen d'un minerai au laboratoire est souvent fait en vue de résoudre une question spéciale.

Ainsi, les minerais des *Baux*, dans le midi de la France, sont principalement utilisés pour l'extraction de l'aluminium ; leur analyse doit avoir pour but principal de déterminer la proportion de l'alumine et ses propriétés chimiques, c'est-à-dire de mettre en évidence les réactions qui peuvent servir à extraire l'alumine dans les fabriques, et la quantité d'alumine qu'on peut retirer du minerai.

L'analyse doit également faire connaître la présence de la silice,

qui peut être très-embarrassante dans la préparation de l'aluminium. La recherche des oxydes de fer et de manganèse, du carbonate de chaux, etc.... que *pourrait* contenir le minerai est d'une importance secondaire; une analyse qualitative donne à cet égard les indications suffisantes.

Ainsi encore, certains minerais de fer renferment des quantités extrêmement faibles de vanadium, de chrome, etc.; la recherche de ces corps présente en général un intérêt purement scientifique. Elle n'est faite que dans des cas très-rares, et seulement lorsque des études particulières portent un chimiste à constater la présence de ces corps dans un certain nombre de roches, de minéraux et de minerais.

Nous ne nous occuperons pas ici de ces cas particuliers et des recherches du même ordre; nous prendrons seulement la question générale : un minerai de fer doit être traité dans un haut fourneau, dans un bas foyer, ou par toute autre méthode métallurgique; de quelle manière convient-il de procéder à son examen au laboratoire? jusqu'à quel point les résultats obtenus dans les opérations chimiques peuvent-ils être utiles aux métallurgistes?

Prenons pour exemple les minerais qui doivent être traités dans les hauts fourneaux.

La qualité de la fonte, celle des fers, des aciers, des tôles, etc., qu'on pourra obtenir, dépend d'un grand nombre de circonstances : la nature du minerai; la présence des corps qui passent en partie dans la fonte et dans les produits métalliques, tels que le soufre, le phosphore, l'arsenic, le cuivre, le titane, le manganèse; la présence des silicates de fer, qui par leur réduction donnent toujours beaucoup de siliciure de fer; le mode de traitement métallurgique, qui peut faire varier, dans des limites très-étendues, la proportion du carbone et celle des corps étrangers, dans la fonte, dans le fer et dans l'acier.

L'influence exercée par la *nature* du minerai a été peu étudiée jusqu'à présent, il est même souvent difficile de la constater en la séparant de l'action des corps étrangers; mais il paraît maintenant probable, sinon tout à fait certain, que les propriétés industrielles du fer dépendent en grande partie de l'état moléculaire de ce métal dans le minerai. Deux fers qui ont le même degré de pureté, qui renferment les mêmes corps étrangers, qui ont été fabriqués de la même manière, mais qui proviennent

de minerais différents, présentent presque toujours des qualités différentes. Le mode d'élaboration modifie jusqu'à un certain point, et presque toujours *momentanément*, les qualités des fers; mais ils paraissent avoir tous une tendance très-marquée à reprendre les qualités spéciales qui correspondent à la nature de leurs minerais. C'est là une question qu'il n'est pas possible d'aborder au laboratoire; l'analyse ne peut fournir aucune indication sur l'état moléculaire du fer dans les minerais.

L'influence des corps étrangers a été mieux étudiée; il y a donc un grand intérêt pour la métallurgie à connaître les proportions de soufre, d'arsenic, de phosphore, etc., que renferment les minerais. Cependant, il est très-rare qu'on fasse l'analyse exacte et complète; on se contente généralement de déterminer les proportions des matières terreuses qui doivent concourir à la formation des laitiers; on fait ensuite l'essai par voie sèche, et on cherche à évaluer, dans la fonte donnée par l'essai, le silicium, le soufre, le phosphore, l'arsenic, le manganèse.

On ne fait pas en général l'analyse complète, pour les raisons suivantes :

1° Le mode de traitement métallurgique fait passer dans les laitiers et dans la fonte des proportions très-variables des corps étrangers (utiles ou nuisibles); on ne peut tirer des conclusions certaines de la composition des minerais, déterminée avec exactitude, qu'en faisant l'étude complète de toutes les matières chargées dans le haut fourneau, de tous les produits obtenus, et en répétant cette étude pour toutes les allures diverses du fourneau;

2° Il est extrêmement difficile de doser un peu exactement de petites quantités de soufre, de phosphore, d'arsenic, de manganèse, etc., dans les minerais, dans les fondants, dans les laitiers, dans la fonte. Les opérations analytiques exigent un temps trop considérable pour que les ingénieurs et les directeurs des usines puissent les entreprendre. En dehors des usines, au laboratoire, il est impossible de faire les études complètes, et les analyses d'un nombre limité d'échantillons ne peuvent donner à la métallurgie que des indications, précieuses sans doute, mais insuffisantes.

Nous exposerons en détail la marche qu'il convient de suivre pour l'analyse d'un minerai hydraté; nous choisirons comme

exemple un minerai provenant de l'altération des pyrites, pouvant contenir : sulfate de chaux, sulfate de baryte, silice et quartz ; argile partiellement attaquable par les acides ; carbonate de chaux ; sulfures, sous-sulfates divers ; phosphates de chaux, d'alumine, de fer ; sous-arséniates ; oxydes ou carbonates de fer, de manganèse, de zinc, de plomb, de cuivre ; eau de combinaison. Nous admettrons que l'échantillon a été parfaitement desséché avant d'être soumis à l'analyse ; nous ne nous occuperons pas de l'eau hygrométrique.

Pour des minerais hydratés de nature différente, il est nécessaire de modifier les opérations que nous allons exposer : les modifications se déduisent aisément des explications que nous avons présentées sur la composition ordinaire des divers minerais, et de l'examen minéralogique des échantillons proposés.

L'analyse exige les opérations suivantes :

1° Recherche du plomb, du zinc et du cuivre. — Dans quelques gisements, les minerais de fer renferment une proportion un peu forte de calamine, d'oxyde et de carbonate de cuivre, de carbonate et de sulfate de plomb. Ce sont là des cas particuliers de l'analyse, et nous ne pourrons donner à leur égard des explications un peu détaillées qu'après avoir exposé les procédés de dosage des deux métaux, plomb et zinc.

Nous prendrons ici seulement le cas le plus général, celui d'un minerai contenant très-peu de plomb et de cuivre, mais renfermant quelques centièmes de zinc. De pareils minerais sont traités dans un grand nombre d'usines, dans le Gard, en Belgique, en Silésie, etc.

On attaque 25 grammes de minerai par l'acide chlorhydrique, auquel on ajoute quelques gouttes d'acide azotique lorsque l'examen minéralogique fait connaître la présence de quelques mouches de galène. On filtre, on étend de beaucoup d'eau, et on fait arriver un courant très-rapide d'hydrogène sulfuré. Lorsque le gaz est en grand excès, on bouche la fiole, et on laisse en repos pendant au moins vingt-quatre heures.

Il se forme toujours un précipité presque blanc, dont la composition est très-complexe. L'hydrogène sulfuré est décomposé par le perchlorure de fer, avec dépôt de soufre très-divisé ; c'est là toujours la matière dominante du précipité produit. Le soufre

est souvent accompagné de silice lorsque le minerai proposé contient de l'argile ou des silicates partiellement attaquables par l'acide chlorhydrique.

La liqueur acide contient une certaine quantité de silice en dissolution; une partie est précipitée par l'hydrogène sulfuré. Dans le soufre et la silice sont disséminés les sulfures métalliques de plomb, de cuivre et de zinc. Pour le plomb et le cuivre, la précipitation est complète; elle est seulement partielle pour le zinc. Cependant la majeure partie de ce métal est précipitée par l'hydrogène sulfuré en excès, lorsque la liqueur ne contient que très-peu d'acide libre, et lorsqu'elle est très-étendue d'eau.

On attend que le précipité soit bien rassemblé. On décante alors la liqueur, on la remplace par de l'eau chargée d'hydrogène sulfuré On agite, on laisse reposer, et on décante une seconde fois. On reçoit le précipité sur un filtre, on achève le lavage en se servant d'eau chargée d'hydrogène sulfuré. On sèche le filtre à 100 degrés, et on sépare le plus possible la matière du papier. On brûle ce dernier dans une capsule de porcelaine. La combustion du papier fait perdre certainement un peu de plomb et de zinc. On peut, sans inconvénient, négliger cette perte.

On traite les cendres et la matière séparée du papier par l'acide chlorhydrique un peu concentré; on ajoute quelques gouttes d'acide azotique, afin de rendre plus facile la dissolution des métaux (plomb, zinc et cuivre). Après avoir fait agir ces acides pendant quelques heures, on filtre, ce qui sépare le soufre et la silice. La liqueur acide contient seulement les trois métaux.

Dosage du plomb. On la traite d'abord par l'ammoniaque et par le carbonate d'ammoniaque. Ces réactifs précipitent le plomb seul, et à l'état de carbonate; le zinc et le cuivre restent en totalité dans la liqueur ammoniacale. Lorsqu'il s'est formé un léger précipité blanc, on le recueille sur un filtre; on le lave avec de l'eau chargée de carbonate d'ammoniaque; on le dissout ensuite, sur le filtre même, par l'acide chlorhydrique très-étendu. On traite la liqueur par l'ammoniaque et par le sulfhydrate d'ammoniaque.

On reçoit le nouveau précipité de sulfure de plomb sur un filtre pesé d'avance; on lave d'abord avec de l'eau légèrement chargée de sulfhydrate, ensuite avec de l'eau pure; on sèche à 100 degrés, et on pèse. L'augmentation du poids du filtre est

considérée comme représentant le poids du sulfure de plomb, PbS. Le dosage n'est pas très-rigoureux, mais il est obtenu simplement, et pour une très-petite quantité de plomb on n'obtiendrait pas une plus grande exactitude en pesant le plomb à l'état de sulfate.

La liqueur ammoniacale contenant le zinc et le cuivre est généralement colorée en bleu très-clair. On évalue approximativement la proportion du cuivre contenu en comparant sa coloration à celles de plusieurs liqueurs ammoniacales de même volume, contenant des quantités déterminées de cuivre. Cette méthode, sur laquelle nous donnons quelques détails dans le chapitre XIII, est certainement la plus exacte et la plus simple de toutes celles qui ont été proposées jusqu'ici pour l'évaluation de faibles quantités de cuivre. Evaluation du cuivre.

On porte la liqueur ammoniacale à l'ébullition; on y verse goutte à goutte une dissolution très-étendue de sulfure de sodium, jusqu'à ce que la coloration bleue ait entièrement disparu. Le cuivre précipite avant le zinc, et il est très-facile de saisir le point où, le cuivre étant en totalité précipité, une goutte du réactif produirait un précipité blanc de sulfure de zinc. Nous ferons observer en passant que pour des minerais contenant une proportion un peu forte de cuivre, il faudrait employer une dissolution titrée de sulfure de sodium, et qu'on obtiendrait ainsi une nouvelle évaluation très-exacte du cuivre (voir chapitre XIII). On sépare le sulfure de cuivre par filtration; on verse du sulfhydrate d'ammoniaque dans la liqueur filtrée. Le zinc est précipité à l'état de sulfure. S'il y a lieu, on transforme le sulfure en oxyde par grillage sous le moufle, et on pèse l'oxyde. Dosage du zinc.

Le dosage est partiel, puisque l'hydrogène sulfuré ne précipite jamais complétement le zinc dans une liqueur chlorhydrique. On peut cependant se contenter, dans un grand nombre de cas, de cette détermination approximative. Il importe peu qu'un minerai contienne en réalité un peu plus ou un peu moins d'oxyde de zinc, dès que la proportion de cet oxyde est assez forte pour influer sur la marche des hauts fourneaux. Nous allons indiquer, du reste, de quelle manière on peut évaluer plus exactement le zinc dans une autre série d'opérations. Nous supposerons, pour ce qui va suivre, que le minerai proposé contient des traces de plomb et de cuivre, à peine appréciables lors-

qu'on opère sur un poids aussi considérable (25 grammes) et qu'il renferme une quantité dosable de zinc.

2° Recherche du sulfate de chaux. — On porphyrise 10 grammes du minerai, et on les fait digérer pendant trois jours au moins dans un volume d'eau très-grand, environ 3 litres. On a soin d'agiter fréquemment et de maintenir la fiole bouchée, afin d'éviter l'absorption des vapeurs du laboratoire. Après ce temps on filtre; on divise la liqueur en deux parties égales : dans l'une on détermine l'acide sulfurique, en le pesant à l'état de sulfate de baryte; dans l'autre on dose la chaux en précipitant cette terre alcaline par l'oxalate d'ammoniaque, mais en la pesant à l'état de sulfate de chaux.

On compare les deux nombres obtenus : le dernier donne le poids du sulfate de chaux que renferme le minerai; le premier nombre donne l'acide sulfurique de tous les sulfates solubles dans l'eau. En cas de discordance entre les deux nombres (celui qui représente l'acide sulfurique est ordinairement trop fort), on est averti que le minerai renferme des sulfates solubles autres que le sulfate de chaux; la pesée du sulfate de chaux est probablement inexacte. Il faut alors recommencer le traitement du minerai par l'eau, en opérant sur un poids plus fort, sur 25 ou 30 grammes.

Après avoir filtré, on verse dans la liqueur de l'acide acétique pur; on sature à peu près complétement l'acide par l'ammoniaque; on fait arriver un courant d'hydrogène sulfuré; s'il se produit un précipité, on le sépare par décantation, et on cherche s'il contient du fer, du zinc, du plomb, du cuivre. Dans la liqueur décantée, il ne peut plus rester que la chaux et un peu de fer. On sature l'acide acétique et l'hydrogène sulfuré par l'ammoniaque, ce qui détermine la précipitation du fer à l'état de sulfure. Bien que la liqueur renferme de l'acide sulfurique, la chaux n'est pas précipitée, parce qu'elle est en quantité très-faible et que le volume de la liqueur est très-grand.

Après avoir séparé le sulfure de fer, on précipite la chaux par l'oxalate d'ammoniaque; on la pèse à l'état de sulfate de chaux. On obtient ainsi pour le sulfate de chaux une détermination suffisamment exacte; on sait, de plus, quelles bases se trouvent dans le minerai à l'état de sulfates solubles; on a même avec quelque

approximation les proportions de ces bases. Nous admettrons que ces opérations indiquent seulement des traces de sulfates solubles, et qu'il n'y a pas lieu de tenir compte de leur présence dans le reste de l'analyse. Dans le cas contraire, il faudrait opérer, pour la plupart des déterminations dont il nous reste encore à parler, sur la partie du minerai qui a été épuisée par l'eau. La marche à suivre est, du reste, tout à fait la même.

3° Recherche du soufre et de l'acide sulfurique. — Cette recherche exige deux séries d'opérations.

Dans la première, on détermine l'acide sulfurique des sous-sulfates; on traite 5 grammes du minerai par l'acide chlorhydrique, on verse du chlorure de barium dans la liqueur acide très-étendue d'eau et filtrée, et on pèse le sulfate de baryte convenablement lavé, purifié et calciné.

Dans la seconde, on évalue le soufre total, c'est-à-dire le soufre des sulfures métalliques et le soufre des sous-sulfates. On attaque 5 grammes de minerai par l'eau régale, on étend d'eau, on verse du chlorure de barium dans la liqueur filtrée; on pèse le sulfate de baryte. La comparaison des deux poids de sulfate de baryte permet de calculer les proportions de soufre des sulfures, d'acide sulfurique des sous-sulfates.

Nous avons indiqué précédemment quelles précautions il faut prendre pour doser exactement le soufre; toutes ces précautions sont indispensables dans le cas actuel, bien que les deux poids de sulfate de baryte soient très-faibles. Les principales difficultés se présentent pour les minerais argileux et calcaires. L'argile est partiellement attaquée par l'acide chlorhydrique et par l'eau régale. Les deux liqueurs acides, dans lesquelles on verse le chlorure de barium, tiennent de la silice en dissolution. On doit toujours craindre la présence d'un peu de silice dans le sulfate de baryte.

Lorsqu'on opère sur des minerais contenant de la chaux, les deux liqueurs acides laissent déposer un peu de sulfate de chaux quand on verse le chlorure de barium. Il est nécessaire de faire, dans les précipités, la transformation du sulfate de chaux en sulfate de baryte. Cette transformation est importante, principalement pour la comparaison des deux poids de sulfate de baryte, car, pour chaque opération prise isolément, il y a, en

réalité, peu d'intérêt à doser avec une exactitude rigoureuse la proportion du soufre.

4° Recherche des acides phosphorique et arsénique. — On traite 5 grammes du minerai par l'acide azotique; on évapore à sec; on reprend par l'acide azotique, sans chercher à redissoudre la totalité de l'oxyde de fer. On traite ensuite la liqueur acide par la méthode que nous avons exposée déjà plusieurs fois; on y verse un peu d'acide sulfurique; on évapore jusqu'à l'expulsion totale de l'acide azotique; on ajoute du sulfate d'ammoniaque et de l'alcool. On cherche les acides arsénique et phosphorique dans la liqueur alcoolique.

Après avoir filtré et lavé avec de l'alcool les sulfates insolubles, on ajoute beaucoup d'eau au liquide alcoolique; on chasse lentement l'alcool par évaporation; on fait arriver un courant rapide d'hydrogène sulfuré; on sature progressivement par l'ammoniaque. On lave les sulfures métalliques précipités avec de l'eau chargée de sulfhydrate pur. Ce lavage est assez long, parce que le précipité de sulfures est ordinairement un peu volumineux; il exige beaucoup de temps lorsque le minerai proposé contient des oxydes de manganèse et de zinc, car les sulfures de ces deux métaux sont très-gélatineux, difficiles à laver et à filtrer. Dans la liqueur claire, on verse peu à peu de l'acide chlorhydrique, de manière à décomposer complétement le sulfhydrate. L'arsenic est entièrement précipité à l'état de sulfure, mélangé d'une énorme proportion de soufre. Ce précipité doit être lavé par décantations.

Dans les liqueurs décantées on cherche l'acide phosphorique: il faut généralement chauffer à l'ébullition pour chasser l'hydrogène sulfuré et pour rassembler le soufre; on doit ensuite filtrer, concentrer les liqueurs, et enfin précipiter l'acide phosphorique par un sel de magnésie ammoniacal et par l'ammoniaque.

L'acide phosphorique se trouve presque toujours en quantité très-faible, et le phosphate double est en totalité adhérent aux parois de la fiole. Il est nécessaire d'examiner avec attention les cristaux qui se déposent, afin de ne pas confondre le chlorhydrate et le sulfate ammoniaco-magnésiens avec le phosphate double.

Pour la plupart des minerais on n'obtient qu'une quantité tout

à fait impondérable de phosphate ; c'est alors dans la fonte obtenue dans l'essai par voie sèche qu'il faut chercher à doser le phosphore. Quelquefois cependant les cristaux de phosphate sont un peu abondants, on peut espérer de pouvoir peser le phosphate de magnésie. On doit alors décanter la liqueur ammoniacale, dissoudre les cristaux dans une très-petite quantité d'acide azotique, saturer l'acide par l'ammoniaque, et recevoir le précipité sur un filtre de très-petite dimension. On lave quelque temps avec de l'eau chargée d'ammoniaque et de sel ammoniac, on sèche, on calcine, et on pèse. Avec ces précautions on obtient pour l'acide phosphorique une approximation assez douteuse, suffisante cependant pour qu'on puisse comparer entre eux divers minerais d'après leur teneur en phosphore.

Pour évaluer l'arsenic, il faut traiter par l'eau régale le précipité de soufre et de sulfure d'arsenic, qui a été lavé seulement par décantations, ajouter un peu de perchlorure de fer ($0^{g},25$ de fer pur dissous dans l'eau régale), précipiter par l'ammoniaque, laver ce précipité, le traiter par l'acide sulfurique, et enfin essayer le liquide sulfurique dans l'appareil de Marsh. Lorsque les taches sont trop intenses pour qu'on puisse évaluer l'arsenic, on est obligé de recommencer la recherche sur 1 gramme de minerai.

5° Détermination de l'eau et de l'acide carbonique. — On calcine 5 grammes du minerai dans une capsule de platine pesée d'avance, et sous le moufle. Il faut chauffer progressivement jusqu'au rouge très-vif, afin d'expulser certainement la totalité de l'eau combinée, et l'acide carbonique des carbonates : on pèse après refroidissement. Lorsqu'on opère sur des minerais argileux et calcaires, il y a quelquefois agglomération des matières, et on ne parvient pas toujours à les détacher entièrement de la capsule ; dans la crainte de l'agglomération, il est prudent de peser d'avance la capsule. La perte de poids est considérée comme comprenant seulement l'eau, l'acide carbonique, l'oxygène cédé par l'oxyde de manganèse, qui est ramené par la calcination à l'état d'oxyde rouge.

Lorsque le minerai proposé est impur et contient une certaine proportion de sulfates, ces sels sont partiellement décomposés soit par la chaleur seule, soit par l'action du quartz et de l'argile : la perte de poids éprouvée par calcination comprend

alors une partie de l'acide sulfurique. De là résulte un peu d'incertitude pour le poids des *matières fixes* que renferme le minerai ; car la décomposition des sulfates est plus ou moins complète, suivant qu'on chauffe plus ou moins fort et longtemps.

La présence des sulfures augmente encore un peu cette incertitude ; pendant la calcination sous le moufle, les sulfures sont d'abord transformés presque entièrement en sulfates, et ceux-ci ne sont ensuite que partiellement décomposés. Du reste, on peut fixer approximativement les limites de l'incertitude d'après les quantités de soufre et d'acide sulfurique que contient le minerai.

Il est utile de faire à part la détermination de l'acide carbonique, dans le but de constater si le minerai ne renferme pas d'autres carbonates que ceux de chaux et de magnésie, de vérifier si la chaux est entièrement à l'état de carbonate, etc. Ces constatations n'ont, il est vrai, qu'un intérêt théorique ; mais il est toujours bon de se rendre compte de l'état chimique des divers corps contenus dans le minerai.

La détermination de l'acide carbonique est faite par le procédé que nous avons déjà décrit plusieurs fois : on traite 2 grammes du minerai par l'acide chlorhydrique, et on recueille l'acide carbonique dans une dissolution ammoniacale de chlorure de barium : on calcule l'acide carbonique d'après le poids du carbonate de baryte obtenu.

En comparant le poids de l'acide carbonique à la perte éprouvée par calcination, on obtient une approximation suffisante pour l'eau combinée, dans le cas des minerais ne renfermant pas de manganèse, ou bien pour l'eau combinée et l'oxygène, lorsqu'on opère sur un minerai manganésifère.

Si, dans ce dernier cas, il était utile d'évaluer l'oxygène, on pourrait obtenir une approximation en opérant comme nous l'avons indiqué pour la détermination du titre commercial des minerais de manganèse ; on doit traiter par l'acide chlorhydrique un poids un peu fort du minerai, de 5 à 10 grammes, selon sa teneur en oxyde de manganèse.

6° Oxydes métalliques et gangues terreuses. — La marche qu'il convient d'adopter, pour la détermination des oxydes métalliques et des gangues terreuses, est très-variable : elle doit être modifiée suivant la proportion de soufre, d'acide sulfurique, d'a-

cides phosphorique et arsénique. Nous ne pouvons pas exposer ici tous les cas particuliers, nous considérerons seulement le cas le plus simple, celui qui se présente le plus ordinairement : nous admettrons que le minerai contient des quantités tellement faibles de sulfures, sulfates, phosphates, arséniates, qu'il est permis de ne pas tenir compte de leur présence pour les séparations et pour les dosages des oxydes. Les considérations que nous avons présentées dans les paragraphes précédents suffisent pour faire comprendre de quelle manière il faudrait procéder pour des minerais plus impurs, dans le cas où leur analyse à peu près exacte paraîtrait avoir quelque intérêt.

Nous admettons que le minerai contient seulement : oxydes de fer, de manganèse et de zinc ; carbonates de chaux ou de zinc ; dolomie ; quartz ; argile ; sulfate de baryte ; alumine et silice hydratées. L'argile est partiellement attaquable par les acides.

On attaque 5 grammes du minerai par l'acide azotique concentré : lorsque l'oxyde de fer paraît être entièrement dissous, on évapore à sec ; on laisse le résidu exposé pendant vingt-quatre heures à une température voisine de 100 degrés ; on reprend par l'acide azotique.

Comme il est assez difficile de redissoudre par cet acide la totalité des oxydes de fer et de manganèse, la partie insoluble est presque toujours colorée en rouge ou en brun. Après avoir lavé cette partie insoluble avec de l'eau acidulée par l'acide azotique, en procédant seulement par décantations, on l'attaque par l'acide chlorhydrique, on évapore de nouveau à siccité, on reprend par l'acide chlorhydrique.

On reçoit sur un filtre le nouveau résidu, on lave d'abord avec de l'eau chargée d'acide chlorhydrique, ensuite avec de l'eau pure ; on sèche, on calcine et on pèse. On réunit les deux liqueurs acides. On examine ces deux matières.

Le résidu peut contenir : quartz, argile inattaquée, sulfate de baryte, silice existant dans le minerai à l'état d'hydrate, ou bien provenant de la portion de l'argile que les acides ont décomposée. Résidu.

On met cette matière dans une dissolution faible de potasse pure ; on chauffe pendant plusieurs heures à 50 ou à 60 degrés au plus ; on reçoit sur un filtre la partie indissoute ; on la lave à l'eau bouillante ; on sèche, on calcine et on pèse.

La liqueur alcaline très-étendue n'attaque pas sensiblement l'argile et le sulfate de baryte; elle dissout assez bien la silice : la différence entre les deux pesées doit représenter assez exactement la silice. Le nombre obtenu n'a aucune signification absolue : alors même que, l'analyse étant terminée, on peut le comparer au poids de l'alumine soluble dans les acides, on est fort embarrassé pour avancer à quel état se trouve dans le minerai la silice qui a été ainsi déterminée. De plus, lorsqu'on peut présumer que cette silice provient exclusivement de l'action des acides sur l'argile, et que le minerai ne contient pas une proportion appréciable de silice libre, on ne peut trouver aucune relation convenablement motivée entre la silice, évaluée comme nous venons de l'indiquer, et la proportion de silicium que renfermeront les fontes provenant du minerai.

Il y a cependant un grand intérêt, au point de vue métallurgique, à faire dans l'analyse l'évaluation de la silice soluble dans la liqueur alcaline. D'après un assez grand nombre d'expériences, les minerais qui abandonnent le plus de silice aux agents analytiques sont ceux qui donnent dans les hauts fourneaux les fontes les plus chargées de silicium. Ces expériences ne sont pas encore suffisantes, et d'ailleurs les causes de la présence du silicium dans les fontes sont trop diverses, pour qu'on puisse dire d'une manière absolue que de deux minerais, traités de la même manière dans un haut fourneau, celui-là donnera la fonte la plus siliceuse, qui abandonne le plus de silice à la liqueur alcaline, dans l'analyse. Mais, sans aller aussi loin dans l'interprétation des résultats, il est permis de faire la comparaison approximative des minerais, et de considérer la proportion de silice soluble dans la potasse comme représentant, jusqu'à un certain point, la *tendance* des minerais à produire des fontes siliceuses.

La matière insoluble dans la liqueur alcaline peut contenir : quartz, sulfate de baryte, argile. Ordinairement l'examen minéralogique du minerai permet de constater très-nettement la présence ou l'absence du sulfate de baryte : lorsque le minerai n'en contient pas, il est généralement peu utile de déterminer la proportion du quartz et celle de l'argile. En examinant la gangue à la loupe, en la triturant entre les doigts, on reconnaît assez bien laquelle des deux substances est dominante, et cette indication est suffisante.

Lorsque le minerai renferme du sulfate de baryte, il est essentiel d'évaluer approximativement sa proportion : on met la matière dans une dissolution concentrée de carbonate de soude ; on fait chauffer à 100 degrés pendant vingt-quatre heures ; on filtre, et on lave longtemps à l'eau bouillante la partie insoluble. Lorsque le lavage est terminé, on traite cette matière par l'acide chlorhydrique très-étendu, lequel dissout seulement le carbonate de baryte : on lave de nouveau le filtre avec de l'eau bouillante ; dans la liqueur acide on précipite la baryte par l'acide sulfurique. On reproduit ainsi le sulfate de baryte contenu dans le résidu : on pèse ce sulfate ; de son poids on déduit par différence le quartz et l'argile.

Cette détermination n'est pas tout à fait rigoureuse, car la dissolution concentrée de carbonate de soude attaque un peu l'argile ; cette action n'a cependant que très-peu d'influence sur le poids du sulfate de baryte : les nombres obtenus donnent une approximation bien suffisante.

Pour le quartz et l'argile on peut obtenir des résultats approximatifs en fondant au creuset de platine avec 4 parties de carbonate de soude, en attaquant la matière fondue par l'acide chlorhydrique, évaporant à sec, reprenant par l'acide chlorhydrique, et en pesant la silice insoluble, ainsi que l'alumine dissoute par l'acide chlorhydrique. Ces opérations ne sont pas très-longues, mais elles sont très-délicates : de plus, elles donnent seulement la silice et l'alumine, sans indiquer d'une manière certaine les proportions du quartz et de l'argile.

Les liqueurs acides, azotique et chlorhydrique, contiennent : les oxydes de fer, de manganèse, de zinc ; un peu d'alumine ; la chaux et la magnésie. Nous avons exposé précédemment les procédés qu'il convient d'employer pour analyser des liqueurs analogues ; nous ne donnerons ici que l'énoncé succinct de la série des opérations, dans le but de faire connaître comment on peut évaluer approximativement l'oxyde de zinc. **Liqueurs acides.**

On traite la liqueur acide par l'ammoniaque : il ne reste en dissolution qu'une partie de l'oxyde de zinc, de la chaux et de la magnésie. On sépare le précipité par filtration ; après l'avoir bien lavé, on le sèche à 100 degrés, on le calcine fortement et on le pèse. Son poids P comprend : le peroxyde de fer, l'oxyde rouge de manganèse, l'alumine, une partie de l'oxyde de zinc,

de la chaux et de la magnésie. On le soumet à l'action de l'hydrogène pur et sec, au rouge vif; on laisse refroidir dans l'hydrogène, et on pèse; le poids P' comprend : le fer métallique, le protoxyde de manganèse, la chaux, l'alumine et la magnésie. La différence P—P' se rapporte à l'oxyde de zinc et à l'oxygène abandonné par le peroxyde de fer et par l'oxyde rouge de manganèse.

On traite cette matière par l'eau froide, acidulée par quelques gouttes d'acide chlorhydrique : le fer, l'oxyde de manganèse, la chaux et la magnésie se dissolvent; l'alumine seule reste indissoute : on la pèse après calcination. Dans la liqueur acide on précipite le fer et le manganèse à l'état de sulfures par l'hydrogène sulfuré et par l'ammoniaque ; on sépare les sulfures par filtration; on conserve la liqueur sulfhydrate, qui ne renferme plus que les terres alcalines, mais qui contient seulement une partie de ces bases.

Les sulfures de fer et de manganèse sont dissous dans l'acide chlorhydrique; le fer est peroxydé par l'acide azotique, après expulsion de l'hydrogène sulfuré et séparation du soufre ; les deux oxydes sont précipités ensemble par l'ammoniaque, calcinés et pesés. Il faut ensuite traiter ces oxydes par l'acide chlorhydrique, évaluer le chlore qui se dégage, et calculer la proportion de l'oxyde de manganèse. Le peroxyde de fer est évalué par différence.

Ces nombres étant obtenus, on calcule l'oxygène que les deux oxydes ont dû perdre dans la réduction par l'hydrogène, et on fait l'évaluation de la portion de l'oxyde de zinc qui a été entraînée par l'alumine, par les oxydes de manganèse et de fer, dans la précipitation par l'ammoniaque.

Il reste à examiner la liqueur ammoniacale, qui contient une partie de l'oxyde de zinc, de la chaux et de la magnésie. On l'acidule par l'acide acétique ; on y fait arriver un courant rapide d'hydrogène sulfuré ; le zinc seul est précipité à l'état de sulfure. On recueille le précipité, et on le transforme en oxyde par grillage sous le moufle ; on pèse l'oxyde calciné, ce nombre donne seulement une partie de l'oxyde de zinc. On obtient la totalité de l'oxyde que renferme le minerai, en ajoutant au poids obtenu la proportion de l'oxyde de zinc qui a été déterminée par différence dans l'autre partie des opérations.

On ajoute un peu d'ammoniaque à la liqueur filtrée, on la réunit avec la dissolution qui contient le reste des terres alcalines; et on précipite successivement la chaux par l'oxalate d'ammoniaque, et la magnésie par le phosphate de soude.

Observations. — Dans cette longue série d'opérations la présence des acides sulfurique, phosphorique, arsénique, introduit des difficultés et des complications, mais seulement dans le traitement du précipité produit par l'ammoniaque. Au lieu de calciner et de réduire par l'hydrogène, il faut commencer par séparer les acides arsénique et phosphorique.

On doit appliquer la méthode que nous avons indiquée pour la recherche de ces deux acides; traiter par l'acide sulfurique, par le sulfate d'ammoniaque et par l'alcool; chercher une partie des oxydes de fer, de manganèse et de zinc dans la liqueur alcoolique; analyser les sulfates insolubles, et pour cela les décomposer d'abord par le carbonate de soude en dissolution concentrée. Les opérations sont bien plus longues, et on ne peut pas espérer d'atteindre le même degré d'approximation.

CARBONATES DE FER.

Le fer carbonaté est très-abondant, et se trouve en masses considérables dans un grand nombre de localités. Il se présente sous des aspects très-divers; on le connaît en cristaux très-nets, en masses lamellaires, en couches à texture cristalline colorées en noir par des matières bitumineuses, en rognons, en plaquettes à texture compacte, également colorés par des matières charbonneuses ou bitumineuses.

On désigne sous le nom de *fer carbonaté spathique* toutes les variétés à texture cristalline qui ne renferment pas de matières organiques; les noms de *fer carbonaté des houillères* et de *fer carbonaté lithoïde* sont appliqués aux minerais colorés en noir ou en brun foncé qui existent dans les terrains houillers.

Fer carbonaté spathique. — Le fer spathique se présente rarement en cristaux isolés; il est ordinairement en masses lamellaires ou à texture simplement cristalline. La forme primitive, et en même temps la plus habituelle des cristaux est le rhomboèdre de 107 degrés; on a signalé dans une seule localité des

cristaux d'une forme différente, dérivant d'un prisme rhomboïdal droit, dont l'angle est de 108°,26′ ; ces cristaux sont octaédriques ; ils possèdent trois clivages très-nets, parallèles à la base et aux faces du prisme. Les cristaux rhomboédriques et les masses lamellaires ou cristallines présentent également trois clivages faciles et très-nets, parallèles aux faces du rhomboèdre. Les faces de clivage sont miroitantes et très-fréquemment courbes.

La densité du fer spathique est un peu variable ; elle est généralement comprise entre 3.80 et 3.85. Le minerai, lorsqu'il n'a pas été altéré par les agents atmosphériques, est d'un blanc un peu grisâtre, ou légèrement blond. Au contact de l'air, par l'action des eaux venant de la surface, le fer carbonaté s'altère assez rapidement ; il devient d'abord blond, ensuite d'un brun de plus en plus foncé, ou bien rougeâtre. Dans certains minerais spathiques, complétement altérés, renfermant la totalité du fer à l'état de peroxyde, la forme lamellaire ou cristalline persiste encore avec beaucoup de netteté ; dans d'autres gisements, au contraire, le minerai est devenu en grande partie terne et terreux ; les clivages ne sont plus discernables que dans les parties les plus compactes des minerais.

Le fer spathique existe en filons et en couches puissantes dans des terrains assez anciens, au *Stahlberg* (près de *Siegen*, Prusse rhénane), à *Eisenerz*, près de *Vordernberg* (Styrie), dans les Pyrénées, dans l'Isère, etc.... Il est la gangue principale d'un grand nombre de filons de galène argentifère, de cuivre pyriteux, de cuivre gris, de blende. Les sulfures métalliques forment ordinairement des veines ou des veinules, ou bien seulement des *colonnes* irrégulières, traversant le fer carbonaté. Dans quelques parties des filons, les diverses matières minérales sont partiellement mélangées ; mais en général l'aspect des filons semble presque toujours indiquer que les sulfures sont postérieurs au fer spathique, et qu'ils sont venus remplir des fentes continues et de simples fissures. Dans les gisements exploités pour minerai de fer, le fer carbonaté spathique contient toujours des lamelles, des nids ou des mouches de pyrite de fer, de cuivre pyriteux, quelquefois même de blende et de galène ; il est mélangé assez irrégulièrement avec du quartz et, très-rarement, avec du sulfate de baryte.

Le carbonate lui-même contient ordinairement plusieurs bases,

les protoxydes de fer et de manganèse, la magnésie et la chaux ; leurs proportions sont très-variables dans les diverses parties du même filon ou de la même couche. Le plus bel exemple de cette variation se trouve dans une couche très-puissante de fer spathique exploitée dans les environs de *Murzzuschlag*, en Styrie ; une partie de la couche renferme du minerai très-riche, contenant seulement quelques centièmes de protoxyde de manganèse, de chaux et de magnésie ; dans d'autres parties, distantes des premières d'une vingtaine de mètres à peine, la matière minérale présente la même forme lamellaire, à clivages courbes, mais ne contient plus que 15 à 16 pour 100 de protoxyde de fer.

Les minerais carbonatés ne contiennent jamais d'acide phosphorique ; ils donnent presque tous des fontes très-pures, douées de la propension aciéreuse à un très-haut degré. Ces fontes sont rarement sulfureuses, bien que les minerais contiennent tous des mouches de pyrites ; elles renferment assez fréquemment un peu de cuivre et d'arsenic.

Nous citerons seulement quelques exemples numériques de la composition des fers spathiques :

	(1)	(2)	(3)	(4)
Protoxyde de fer.....	56,30.....	52,00.....	44,90.....	52,60
Protoxyde de manganèse..	3,30.....	2,50.....	10,30.....	1,70
Chaux.....	»	»	1,00.....	1,60
Magnésie.....	1,50.....	5,50.....	1,60.....	3,00
Quartz.....	»	»	4,20.....	3,20
Acide carbonique.....	38,90.....	40,00.....	38,00.....	37,20
	100,00	100,00	100,00	99,30

(1) *Minerai spathique,* en lamelles d'un blond violacé, d'*Eisenerz* (Styrie); il est en couches puissantes dans les micaschistes ; l'échantillon analysé a été choisi bien exempt de pyrite de fer et de quartz ; ces deux minéraux sont disséminés en mouches dans la masse du minerai.

(2) *Minerai spathique* d'*Allevard* (Isère) ; l'échantillon soumis à l'analyse est lamelleux, d'un blond un peu grisâtre ; il ne contient pas de pyrites et de quartz ; le minerai spathique d'Allevard se présente en filons assez puissants ; il renferme des nids et des mouches de cuivre pyriteux.

(3) *Minerai spathique* du *Stahlberg,* près de Müsen (pays de Siegen, Prusse) ; il est à grandes lames d'un blond très-clair ; ce

minerai forme un filon extrêmement puissant, dans lequel se trouvent, par places, des colonnes exploitables de divers sulfures métalliques. Dans la partie qui est exploitée pour minerai de fer se trouvent des mouches et des nids de cuivre pyriteux et de galène argentifère. Ce minerai contient une proportion très-forte d'oxyde de manganèse ; il donne dans les hauts fourneaux de la fonte blanche à grandes lamelles, tenant jusqu'à 4 pour 100 de manganèse et un peu de cuivre ; cette fonte produit d'excellent acier.

(4) *Minerai spathique*, de *Pierre-Rousse*, près de *Vizille* (Isère) ; il est à grandes lames, d'un blond légèrement violacé ; le minerai forme des filons peu puissants dans un gneiss talqueux et micacé ; on trouve quelques mouches de galène et de pyrite dans la masse minérale.

Fer carbonaté des houillères. — Ce minerai se présente en couches, en plaquettes, en rognons, avec la texture cristalline ou bien tout à fait compacte, colorés en noir ou en brun plus ou moins foncé par des matières organiques bitumineuses. Les principaux gîtes exploités se trouvent dans le terrain houiller, mais on a signalé des rognons de fer carbonaté lithoïde jusque dans les lignites du terrain crétacé.

Fer carbonaté cristallin, et en couches. — Cette variété n'est connue que dans un très-petit nombre de localités, et peut être considérée comme formant la transition entre les minerais spathiques et les minerais lithoïdes proprement dits. Les plus beaux gisements se trouvent dans le terrain houiller du Gard, à *Palmesalade*, dans les concessions de la Grande-Combe de Comberedonde, de Portes, etc... Le minerai forme plusieurs couches, d'une puissance variable, comprise entre $0^m,35$ et 2 mètres. Elles accompagnent, à de faibles distances, les principales couches de houille.

Le minerai a la texture cristalline très-prononcée, une couleur presque noire ; il est mélangé d'une manière très-intime avec du sable quartzeux, avec un peu d'argile ; il contient quelques mouches, presque imperceptibles, de pyrite de fer, de blende, de galène ; il est traversé par des veinules de fer carbonaté spathique, de couleur blonde, et par des veines peu puissantes de sulfate de baryte. Le carbonate de protoxyde de fer contient une

proportion très-faible de carbonates, de protoxyde de manganèse, de chaux et de magnésie. Les échantillons les plus riches rendent à l'essai de 44 à 45 pour 100 ; dans les bancs qui renferment du sable quartzeux, le rendement en fonte ne dépasse pas 35 pour 100; la proportion des matières organiques est comprise entre 3 et 5 pour 100.

Fer carbonaté compacte ou lithoïde. — Les minerais lithoïdes se présentent en rognons ou en couches très-minces, dans les schistes noirs des terrains houillers proprement dits, dans les schistes bitumineux qui accompagnent les couches de lignites, dans les bancs de grès houiller.

Les rognons ont les dimensions les plus diverses ; leur texture est généralement compacte, très-rarement un peu fibreuse ; leur couleur est variable du gris ou du brun foncé au noir. Leur composition est souvent assez variable : ils contiennent l'espèce minérale, carbonate de fer, tenant, comme dans les minerais spathiques, une proportion plus ou moins appréciable de carbonates de protoxyde de manganèse, de chaux et de magnésie ; ces carbonates sont intimement mélangés avec du sable quartzeux, avec de l'argile, avec du calcaire, avec des phosphates d'alumine et de chaux. Les rognons renferment presque toujours des sulfures métalliques divers, notamment des pyrites de fer, des pyrites arsenicales, de la blende, de la galène, quelquefois même du cuivre gris et du sulfure de mercure.

Les sulfures et les phosphates sont parfois en proportion tellement faible que les minerais peuvent donner des fontes d'assez bonne qualité ; d'autres fois, au contraire, les phosphates et les sulfures sont en quantité très-notable, bien que la présence des matières bitumineuses empêche de les reconnaître ; les minerais produisent alors des fontes sulfureuses, arsenicales et phosphoreuses.

Les minerais en plaquettes ou en couches minces, diffèrent un peu des minerais en rognons ; ils contiennent ordinairement une proportion beaucoup plus forte de sable quartzeux, et ils sont quelquefois imprégnés de sulfate de chaux ; ils renferment d'ailleurs, comme les rognons, des phosphates, des pyrites et des sulfures divers. Ils donnent presque tous des fontes de très-mauvaise qualité.

La densité des minerais carbonatés cristallins et lithoïdes ne peut pas être indiquée d'une manière générale ; elle varie

beaucoup avec la proportion des gangues terreuses ; elle est ordinairement comprise entre 3.00 et 3.35, au moins dans les minerais assez riches pour être traités dans les hauts fourneaux.

Nous citerons quelques exemples de la composition de ces minerais :

	(1)	(2)	(3)	(4)
Protoxyde de fer	54,00.....	52,00.....	35,00.....	25,00
Protoxyde de manganèse...	1,10.....	1,00.....	traces.	2,40
Chaux.....	0,60.....	2,25.....	1.50.....	3,50
Magnésie.....	traces.	0,75.....	»	5,60
Alumine.....	»	1,15.....	2,75.....	1,25
Silice.....	»	2,10.....	4,55.....	2,60
Acide phosphorique.....	»	1,50.....	0,10.....	0,55
Arsenic.....	»	0,15.....	0,05.....	0,15
Argile.....	6,00.....	3,00.....	10,60.....	14,65
Quartz.....	2,10.....	»	20,00.....	16,00
Acide carbonique.....	34,60.....	34,00.....	23,00.....	24,70
Eau, matières organiques..	1,60.....	2,10.....	2,45.....	3,60
	100,00	100,00	100,00	100,00

Ces diverses analyses ont été faites sur des échantillons choisis de manière à ce qu'il fût inutile de tenir compte des sulfures métalliques.

(1) *Minerai cristallin* de la mine de *Palmesalade* (Gard) ; le minerai forme une couche de près de 2 mètres de puissance, dans les grès du terrain houiller. On exploite dans la mine plusieurs couches différentes ; l'échantillon analysé provient de celle qui fournit le minerai le plus riche. Il est presque noir, à texture cristalline très-prononcée, analogue à celle des calcaires saccharoïdes ; les lamelles ont un certain éclat ; on ne peut distinguer dans la couche que des mouches très-rares de pyrites ; le minerai peut être considéré comme ayant à peu près la même valeur, au point de vue de la qualité des fontes, que les fers spathiques les plus purs, mais contenant peu de manganèse.

(2) *Minerai lithoïde*, en rognons, de *Bezenet* (Allier). Le minerai est compacte, très-lourd, d'un brun très-foncé, presque noir. Les rognons sont dans les schistes bitumineux, à une faible distance de la grande couche de houille ; les schistes renferment une proportion considérable de phosphates de fer et d'alumine ; certains échantillons, grillés sous le moufle, donnent encore de 11 à 12 pour 100 d'acide phosphorique, bien que le grillage fasse

perdre beaucoup de phosphore. Les rognons donnent de 1.50 à 6 pour 100 d'acide phosphorique, et malgré leur richesse en fer, il est presque impossible de les traiter dans les hauts fourneaux; mélangés dans les charges avec 90 pour 100 de minerais de bonne qualité, ils produisent encore des fontes très-phosphoreuses. Les rognons contiennent des mouches de pyrite arsenicale, disséminées très-irrégulièrement.

(3) *Minerai lithoïde*, en rognons, des mines d'*Anzin* (Nord). Les rognons sont compactes; leur surface est noire et présente l'éclat de la houille; à la cassure, la texture du minerai est compacte et terne; on distingue par places des grains de sable quartzeux, de la grosseur des grains de millet. Ces rognons sont bien moins chargés de phosphates que ceux de *Bezenet;* ils donnent, dans le traitement aux hauts fourneaux, des fontes qui contiennent seulement quelques millièmes de phosphore.

(4) *Minerai lithoïde*, en plaquettes, du *Mouillon*, près de *Rive-de-Gier* (Loire). Il se présente en couches minces, assez continues; leur texture est presque compacte, un peu grenue; leur couleur est le gris foncé. Ce minerai contient une proportion assez forte d'acide phosphorique; il renferme des mouches de pyrite arsenicale. Il n'est pas assez riche en fer pour être traité dans les hauts fourneaux; il donne, à l'essai, de la fonte très-cassante, contenant beaucoup de soufre, de phosphore, d'arsenic et de silicium.

Analyse. — Il nous paraît peu utile d'insister sur l'analyse des minerais carbonatés; elle n'offre un intérêt véritable que dans des cas très-rares, par exemple lorsqu'on veut déterminer la composition des cristaux isolés, ou bien celle du minerai spathique, bien exempt de gangues terreuses et de sulfures métalliques; au point de vue industriel l'essai par voie sèche donne toutes les indications désirables. En outre, s'il était nécessaire de faire l'analyse un peu exacte des minerais lithoïdes, il faudrait suivre une marche analogue à celle que nous avons exposée pour l'analyse des minerais hydratés.

Nous nous bornerons à quelques explications sommaires pour deux cas différents :

1° Pour l'analyse des cristaux ou pour celle des fers spathiques les plus purs;

2° Pour l'examen des minerais lithoïdes contenant une forte proportion de phosphates.

Fer carbonaté spathique.

L'analyse exige trois séries d'opérations :

1° *Détermination de l'acide carbonique.* — On attaque 2 grammes du minéral par l'acide chlorhydrique concentré ; on reçoit l'acide carbonique dans une dissolution ammoniacale de chlorure de barium ; on pèse le carbonate de baryte. L'opération ne demande aucune précaution particulière autre que l'emploi de l'acide chlorhydrique concentré : le fer carbonaté est attaqué lentement par l'acide étendu ; avec cet acide l'opération durerait trop longtemps, on n'éviterait pas complétement l'absorption de l'acide carbonique de l'air par la dissolution ammoniacale.

2° *Calcination.* — On calcine 5 grammes du minéral sous le moufle, en élevant progressivement la chaleur au rouge vif ; après refroidissement, on imprègne la matière d'acide azotique ; on chauffe de nouveau très-lentement jusqu'au rouge vif ; on pèse. Le poids obtenu donne la somme des quatre oxydes : peroxyde de fer, oxyde rouge de manganèse, chaux et magnésie ; il doit servir seulement de vérification aux dosages.

On porphyrise la matière calcinée, on la traite par l'acide chlorhydrique concentré ; on recueille le chlore dans une liqueur acidulée par l'acide chlorhydrique, contenant de l'acide sulfureux et du chlorure de barium. D'après le poids du sulfate de baryte on calcule la quantité d'oxyde rouge de manganèse, et par suite la proportion du protoxyde de ce métal, que contient le minéral proposé.

3° *Dosages des oxydes.* — On attaque 3 grammes du minéral par l'acide chlorhydrique ; on sépare et on pèse, s'il y a lieu, la gangue indissoute ; dans la liqueur acide on précipite les deux métaux à l'état de sulfures par l'hydrogène sulfuré et par l'ammoniaque. On dose la chaux et la magnésie dans la liqueur.

On traite le précipité de sulfures métalliques comme s'il contenait seulement du sulfure de fer ; on pèse ensemble le peroxyde de fer et l'oxyde rouge de manganèse.

Il faut de plus chercher à faire la séparation des deux métaux toutes les fois que la première évaluation du manganèse indique que le minéral contient une proportion appréciable de ce métal. La séparation du fer et du manganèse est faite par l'action de la litharge sur la dissolution chlorhydrique des oxydes ; on pèse

seulement l'oxyde de manganèse : l'oxyde de fer est déterminé par différence.

Dans l'examen des minerais spathiques au laboratoire, il faut opérer sur des échantillons ne contenant pas de sulfures métalliques; la nature et la proportion de ces sulfures ne peuvent être déterminées utilement que par l'observation attentive de la masse du minerai.

L'évaluation de l'acide carbonique n'offre aucun intérêt; on doit se borner aux deux dernières séries d'opérations que nous venons d'indiquer. Au contraire, la détermination du manganèse doit être faite avec autant de soins que s'il s'agissait d'une analyse minéralogique; car la proportion de ce métal a une très-grande importance dans le traitement métallurgique.

L'analyse des minerais lithoïdes est faite très-rarement d'une manière complète; lorsque, dans des cas particuliers, cette analyse présente quelque utilité, on doit la conduire comme celle des minerais hydratés. Les difficultés sont un peu plus grandes, les opérations sont plus compliquées, en raison de la proportion généralement plus forte d'acide phosphorique, et à cause de la présence des matières bitumineuses. Nous signalerons les principales différences dans les difficultés et dans la marche des opérations. Minerais lithoïdes.

Le minerai peut contenir : une très-petite quantité de sulfures métalliques les plus divers; pyrite de fer, pyrite arsenicale, cuivre pyriteux, blende, galène, cuivre gris, sulfure d'arsenic; des carbonates de fer, de manganèse, de chaux, de magnésie; de l'alumine et de la silice; du sulfate de chaux, du sulfate de baryte; du quartz, de l'argile, des phosphates et des arséniates, de l'eau combinée, des matières organiques bitumineuses.

1° Recherche du cuivre, du plomb, du zinc, du mercure. — Les sulfures sont toujours très-irrégulièrement disséminés dans les minerais lithoïdes; il s'agit donc seulement de recherches qualitatives; il importe cependant de constater que ces sulfures sont en quantité très-petite, et alors on peut négliger leur présence dans les autres opérations de l'analyse; dans le cas contraire il est tout à fait inutile de continuer l'examen du minerai, il ne peut pas être employé en métallurgie.

On attaque 25 grammes par l'acide chlorhydrique, auquel on

ajoute quelques gouttes d'acide azotique ; la liqueur acide filtrée contient une certaine proportion de matières organiques ; elles ne peuvent avoir aucune influence sur la recherche du cuivre, du plomb et du zinc. On traite la liqueur acide par l'hydrogène sulfuré, et le précipité de sulfures par le sulfhydrate d'ammoniaque ; on cherche, dans les sulfures insolubles dans le sulfhydrate, le cuivre, le plomb et le zinc, sans se préoccuper du mercure.

Pour ce dernier métal il faut une opération spéciale : on mélange intimement 100 grammes du minerai avec 50 grammes de chaux sodée ; on chauffe dans une cornue de grès, en élevant peu à peu la chaleur au rouge vif ; le mercure est amené à l'état métallique et volatilisé ; on condense les vapeurs dans l'eau, ainsi que nous l'indiquerons dans le quatrième volume, en décrivant les essais par voie sèche des minerais de mercure. La présence du métal dans le minerai est démontrée par la condensation de globules de mercure au fond de la capsule. Ce procédé n'est pas extrêmement sensible, mais il est bien suffisant, car le mercure ne peut avoir aucune influence sur le traitement métallurgique des minerais de fer ; le soufre du sulfure de mercure ne passe lui-même qu'en faible partie dans la fonte ; il n'est donc utile de constater la présence du mercure que dans le cas où le minerai contient une quantité un peu notable de cinabre.

La recherche spéciale de l'antimoine n'a pas d'intérêt ; ce métal se comporte comme l'arsenic, et il suffit d'évaluer ensemble l'antimoine et l'arsenic, d'après l'intensité des taches obtenues par l'appareil de Marsh ; on doit examiner ces taches, et il est facile de reconnaître si elles sont dues à l'arsenic seul, ou si elles renferment une certaine proportion d'antimoine.

2° Recherche du sulfate de chaux. — La présence des matières bitumineuses ne gêne en rien la recherche du sulfate de chaux. Ordinairement les minerais lithoïdes renferment seulement des traces de ce sulfate ; il faut opérer sur 50 ou 60 grammes de minerai pour obtenir des indications suffisamment nettes.

On laisse en digestion dans l'eau, pendant deux ou trois jours ; on filtre, on sépare la liqueur en deux parties égales ; dans l'une on précipite la chaux à l'état d'oxalate ; dans l'autre on détermine l'acide sulfurique. Les deux nombres obtenus doivent répondre

à la formule du sulfate de chaux, car les minerais lithoïdes ne contiennent pas, en général, d'autres sulfates solubles. Les deux précipitations, de la chaux par l'oxalate d'ammoniaque, et de l'acide sulfurique par le chlorure de barium, sont plus lentes, mais encore fort nettes, dans des liqueurs qui renferment des matières organiques.

On voit que la recherche du sulfate de chaux est plus simple dans le cas actuel que pour les minerais hydratés. Nous supposerons que le minerai proposé contient seulement des traces de sulfate de chaux; dans le cas contraire il faudrait opérer, pour les recherches suivantes, sur la partie insoluble dans l'eau.

3° Recherche du soufre. — La présence des matières organiques oblige à employer la potasse et le chlore pour la recherche du soufre. On attaque 5 grammes de minerai par l'acide azotique concentré, préalablement chauffé à 75 ou à 80 degrés; on laisse l'acide agir pendant deux ou trois heures à cette température; on étend d'eau; on ajoute un grand excès de potasse pure; on fait ensuite passer du chlore jusqu'à ce que la matière organique ait entièrement perdu sa couleur noire. On lave alors à l'eau bouillante, et par décantations, la partie insoluble; on détermine l'acide sulfurique dans les liqueurs décantées.

On doit prendre pour la pesée du sulfate de baryte toutes les précautions que nous avons indiquées; il faut surtout avoir égard à la présence probable de la silice dans la liqueur qui contient l'acide sulfurique.

4° Recherche de l'acide phosphorique, de l'arsenic et de l'antimoine. — Les opérations peuvent être faites en présence des matières bitumineuses; cependant il est préférable de les décomposer avant de procéder aux recherches.

On attaque 5 grammes du minerai par l'eau régale; on étend d'eau; on ajoute de la potasse en excès; on fait passer du chlore jusqu'à décoloration des matières bitumineuses. On acidifie légèrement par l'acide chlorhydrique, et on chauffe très-doucement pour expulser le chlore; on filtre. La liqueur filtrée contient toutes les bases du minerai, de la silice, de la potasse en grand excès, les acides du phosphore, de l'arsenic et de l'antimoine. On sature par l'ammoniaque; le précipité, très-complexe et vo-

lumineux, contient la totalité des acides phosphorique, arsénique et antimonique. On le lave longtemps par décantations; on le traite ensuite par l'acide sulfurique, par le sulfate d'ammoniaque et par l'alcool.

Après avoir séparé par filtration les sulfates insolubles, après les avoir lavés avec de l'alcool, on ajoute beaucoup d'eau à la liqueur alcoolique; on chasse l'alcool par la chaleur; on fait arriver de l'hydrogène sulfuré, et on sature par l'ammoniaque. On filtre de nouveau; on lave le sulfure de fer avec de l'eau chargée de sulfhydrate. Dans les liqueurs filtrées, on décompose le sulfhydrate par l'acide chlorhydrique; dans le précipité, composé principalement de soufre, on cherche l'arsenic et l'antimoine, en se servant de l'appareil de Marsh. On recherche l'acide phosphorique dans la liqueur acide.

5° Calcination. — On grille 5 grammes du minerai sous le moufle, et dans une capsule de porcelaine, en chauffant un peu au-dessus du rouge sombre; on fait passer la matière dans une capsule de platine, et on chauffe au rouge vif; on laisse refroidir, on imprègne le minerai grillé avec un peu d'acide azotique; on recommence la calcination, et on pèse après refroidissement.

Le poids obtenu ne donne aucune indication, même approximative, pour l'eau, l'acide carbonique, pour les matières bitumineuses; on obtient seulement la somme des poids des matières fixes, non pas telles qu'elles existent dans le minerai, mais telles qu'elles ont été modifiées par le grillage; le fer étant amené à l'état de peroxyde et le manganèse à l'état d'oxyde rouge.

Le nombre donné par la pesée n'est lui-même qu'une approximation; il y a perte appréciable de soufre, de phosphore, d'arsenic, etc., et cette perte est variable avec la conduite du grillage.

Lorsque le minerai contient du sulfate de baryte et du quartz ou de l'argile, le sulfate de baryte est toujours partiellement décomposé. La somme des poids des matières fixes ne peut donc fournir qu'une vérification un peu douteuse pour les dosages des oxydes et des gangues du minerai.

La détermination séparée de l'acide carbonique peut être faite, lorsque cela est jugé convenable, en traitant le minerai par l'acide

chlorhydrique, et en recueillant l'acide carbonique dans une dissolution ammoniacale de chlorure de barium.

6° Oxydes métalliques et gangues terreuses. — Avant de procéder à la recherche des oxydes métalliques, de la chaux, etc., il est indispensable de se débarrasser des matières organiques; on doit chercher en même temps à expulser le plus possible le phosphore, l'arsenic, etc... A cet effet, on calcine 5 grammes du minerai dans un creuset de porcelaine, en chauffant seulement un peu au-dessus du rouge sombre; on place ensuite la matière dans une capsule de platine, et on chauffe sous le moufle à ce même degré de chaleur, un peu au-dessus du rouge sombre, température suffisante pour la combustion du charbon. Le minerai grillé est attaqué par l'acide azotique, on évapore à sec, et on reprend par le même acide.

Le résidu, lavé à l'eau bouillante, et seulement par décantations, est traité par l'acide chlorhydrique; il faut encore évaporer à sec, et reprendre par le même acide. On pèse le second résidu, et on l'analyse; on détermine le sulfate de baryte, la silice et l'alumine.

Le poids obtenu pour le sulfate de baryte est probablement trop faible : une partie de ce sulfate a pu être décomposée pendant la calcination par l'action du quartz et de l'argile.

On peut espérer cependant que le sulfate de baryte a été préservé par l'oxyde de fer, qui se trouve en proportion bien plus forte, et sur lequel le quartz et l'argile agissent avec une facilité plus grande; on peut donc admettre que l'évaluation du sulfate de baryte est faite avec une approximation suffisante.

Le poids de la silice comprend l'acide silicique qui existe dans le minerai sous divers états : à l'état de sable quartzeux, à l'état d'argile, à l'état de silice hydratée. Nous reviendrons tout à l'heure sur l'estimation du quartz et de la silice.

Pour l'alumine, on n'obtient qu'un dosage partiel, mais on est certain que cette portion de l'alumine se trouve dans le minerai à l'état d'argile. Les liqueurs acides, azotique et chlorhydrique contiennent l'alumine hydratée du minerai, et de plus une partie de l'alumine de la gangue argileuse.

On réunit les deux liqueurs acides, on les traite par l'ammoniaque. Dans la liqueur ammoniacale il ne peut rester qu'une

partie des terres alcalines. On opère de manières différentes sur le précipité, suivant que les acides phosphorique et arsénique sont en proportion appréciable ou négligeable : dans les deux cas, la série des opérations est celle que nous avons indiquée pour les minerais hydratés, avec cette différence que les minerais lithoïdes renferment très-rarement une quantité appréciable de zinc.

7° Quartz et argile. — Silice. — Alumine. — Pour se rendre compte des proportions de sable quartzeux, d'argile, de silice et d'alumine hydratées, il faut entreprendre de nouvelles expériences.

On attaque par l'acide chlorhydrique un peu faible 15 grammes du minerai pulvérisé grossièrement; on cherche à employer l'acide à un degré de concentration tel qu'il puisse dissoudre, à l'aide d'une douce chaleur, de 40 à 50 degrés, la totalité des carbonates, sans attaquer sensiblement l'argile; on ajoute quelques gouttes d'acide azotique quand le minerai contient des sulfures.

La partie insoluble, lavée à l'eau bouillante, séchée et grillée sous le moufle au rouge sombre seulement, contient : le sulfate de baryte, le sable quartzeux, l'argile et la silice. On pèse cette matière, on la met dans une dissolution faible de potasse, et on laisse la liqueur alcaline agir pendant quelques heures, à environ 40 degrés. On lave la partie insoluble avec de l'eau bouillante, et on la pèse de nouveau après calcination au rouge sombre. La différence entre les deux poids donne approximativement la silice qui se trouve à l'état libre dans le minerai; le nombre obtenu est un peu incertain, parce qu'il est bien difficile d'éviter l'action partielle de l'acide chlorhydrique sur l'argile.

Il conviendrait peut-être mieux de négliger la silice libre, et de chercher seulement à apprécier la facilité avec laquelle la gangue argileuse est attaquée par l'acide chlorhydrique concentré. Il faudrait alors attaquer le minerai par l'acide concentré, évaporer à sec, reprendre par l'acide chlorhydrique, laver la partie insoluble, la calciner et la peser; il faudrait ensuite traiter par la dissolution faible de potasse, laver, calciner et peser de nouveau. La différence entre les deux pesées, considérée comme représentant la silice de la partie de l'argile que l'acide a décomposée, donnerait un terme de comparaison pour les divers minerais. Nous avons exposé pour les minerais hydratés dans

quel sens il faut attacher quelque importance à cette proportion de silice rendue soluble par les opérations analytiques.

La matière insoluble dans la liqueur alcaline contient : sulfate de baryte, sable quartzeux, argile. On sépare d'abord le sulfate de baryte en faisant chauffer la matière à l'ébullition, et pendant douze heures, dans une dissolution concentrée de carbonate de soude, en lavant à l'eau bouillante, et traitant ensuite par l'acide chlorhydrique étendu. Le résidu, quartz et argile, est traité par lévigation ; on arrive à séparer assez nettement, par des décantations répétées, le sable quartzeux, qui tombe assez rapidement au fond du liquide, de l'argile, qui reste plus longtemps en suspension. On pèse le quartz lorsque l'argile a été entièrement enlevée. On précipite la baryte qui a été dissoute par l'acide chlorhydrique, et on pèse le sulfate de baryte.

On obtient donc dans ces opérations les poids du quartz, du sulfate de baryte et de la silice ; on calcule celui de l'argile par différence.

Pour compléter l'examen du minerai, il faut encore chercher s'il contient de l'alumine hydratée et du phosphate d'alumine ; mais cette question ne peut être résolue d'une manière convenable, il est seulement possible d'évaluer quelle proportion d'alumine est dissoute par l'acide chlorhydrique un peu étendu.

On n'obtient cette évaluation qu'en répétant sur la liqueur chlorhydrique toute la série des opérations qui ont déjà été faites pour les dosages des oxydes ; on n'arrive à peser l'alumine qu'après avoir fait toutes les séparations. Il faut donc beaucoup de temps et beaucoup de peines pour obtenir cette évaluation, qu'il est toujours très-difficile d'interpréter. D'un côté, on ne peut pas affirmer que l'argile n'a pas été partiellement décomposée ; d'un autre côté, l'alumine dissoute par l'acide faible peut provenir aussi bien du phosphate que de l'alumine hydratée. Enfin la détermination de l'alumine est tellement difficile, qu'on a seulement une approximation douteuse pour la petite quantité de cette terre qui se trouve dans la liqueur chlorhydrique.

Le nombre obtenu doit être discuté ; il faut se rendre compte des pertes qui ont pu être faites dans l'analyse, de la proportion des acides phosphorique et arsénique, de la quantité de silice qui a été dissoute dans la liqueur alcaline faible. Il faut de plus comparer tous ces résultats à ceux qui sont obtenus, pour la

silice et pour l'alumine, en traitant le minerai par l'acide chlorhydrique concentré. Cette discussion complexe peut seule constater la présence ou l'absence probable de l'alumine hydratée.

Lorsqu'il s'agit de résoudre une question scientifique et de reconnaître si réellement les minerais lithoïdes contiennent de l'alumine libre, on ne doit reculer ni devant la longueur des opérations ni devant l'incertitude possible des résultats : en multipliant les expériences on arrivera toujours à démontrer la présence ou l'absence de l'alumine. Au point de vue industriel, au contraire, ces recherches ne sont pas motivées, on doit se borner à chercher approximativement la proportion du quartz, du sulfate de baryte et de l'argile.

SILICATES DE PROTOXYDE ET DE PEROXYDE DE FER.

Presque tous les silicates renferment une proportion notable de protoxyde ou de peroxyde de fer; plusieurs de ces minéraux silicatés contiennent l'un de ces deux oxydes comme base principale. L'examen détaillé de ces minéraux ne peut trouver sa place dans un *traité de docimasie;* leur étude intéresse seulement les minéralogistes. Nous citerons ici, et seulement à titre d'exemples, la composition de divers échantillons de silicates, appartenant à des espèces minérales très-répandues dans la nature, ou bien accompagnant les minerais de fer, l'*hypersthène*, les *grenats* et les *chlorites*.

Hypersthène.— Ce minéral appartient au groupe de minéraux qu'on désigne sous le nom de *pyroxène;* ce sont des silicates contenant comme bases : les protoxydes de fer et de manganèse, la chaux et la magnésie; ils renferment presque tous de l'alumine, dont il est bien difficile de reconnaître le véritable état chimique. La formule générale de ces minéraux paraît être la suivante : $2SiO^3 + 3RO$. En discutant les résultats des nombreuses analyses qui ont été faites, on arrive ordinairement à les faire accorder avec la formule précédente, en considérant l'alumine comme remplaçant une quantité correspondante d'acide silicique, ce qui revient à admettre que les minéraux contiennent à la fois des silicates et des aluminates.

Les divers échantillons d'*hypersthène* qui ont été examinés

présentent une texture cristalline très-prononcée, ou bien se trouvent en cristaux assez nets. Les clivages font admettre pour la forme primitive le prisme rhomboïdal droit, dont les angles sont de 82 degrés et de 98 degrés. La densité varie entre 3.30 et 3.60. La couleur est tantôt le vert bronzé, tantôt le gris presque noir; les faces de clivage ont l'éclat métallique.

Ces silicates sont à peu près inattaquables par l'acide chlorhydrique étendu ; ils sont complétement, bien que difficilement, décomposés par l'acide chlorhydrique et par l'eau régale concentrés, à une température bien inférieure à 100 degrés.

Exemples d'analyses :

	Canada.	Labrador.	Skye.
Silice	51,35	51,36	51,35
Alumine	3,70	0,37	»
Magnésie	22,59	21,31	11,09
Chaux	1,68	3,09	1,84
Protoxyde de fer	20,56	21,27	33,92
Protoxyde de manganèse	»	1,32	»
	99,88	98,72	98,20

Les trois échantillons proviennent de l'Amérique du Nord, et peut être doit-on attribuer à cette communauté d'origine la constance remarquable dans la proportion de la silice, bien qu'il y ait une différence très-grande dans celles des bases. Du reste, les échantillons d'hypersthène provenant d'Europe ont également donné à l'analyse de 51 à 53 pour 100 de silice.

Grenats. — Les grenats présentent une grande diversité de couleur et de composition chimique; cependant ils peuvent être r epésentés par une formule générale : $(R^2O^3 + 3RO)2SiO^2$.

Les bases sont principalement l'alumine, le sesquioxyde de fer, le sesquioxyde de manganèse, la chaux et la magnésie; quelques variétés de grenats contiennent du protoxyde de fer ou du protoxyde de manganèse. La formule générale que nous venons d'écrire indique que la silice contient autant d'oxygène que toutes les bases réunies, et que pour les oxydes il y a égalité entre les proportions d'oxygène des protoxydes et des sesquioxydes.

La forme primitive des cristaux est le cube; leur forme la plus habituelle est le dodécaèdre rhomboïdal. On connaît les grenats en masses cristallines, et même en masses presques compactes,

dans lesquelles cependant les clivages sont encore distincts. La densité varie, suivant la composition, de 3.15 à 4.30.

Les grenats *grossulaires* contiennent, comme bases principales, l'alumine et la chaux ; ils sont blancs ou colorés en vert clair, en rouge plus ou moins vif, suivant qu'ils contiennent du protoxyde ou du peroxyde de fer.

Les grenats *almandins* contiennent une proportion très-forte de protoxyde et de peroxyde de fer ; leur couleur varie du brun presque noir au rouge violacé.

Les grenats *mélanites* renferment principalement du peroxyde de fer et de la chaux ; ils sont en général noirs ou d'un brun très-foncé.

Les grenats *spessartines* renferment beaucoup de manganèse ; leur couleur varie du rouge brun au rouge violacé.

On connaît, en outre, des grenats rhomboédriques, d'une belle couleur verte, qui contiennent une proportion très-forte d'oxyde de chrome ; la forme des cristaux diffère seulement en apparence de celle des grenats ordinaires, car on a pu la déduire, par dérivation, du dodécaèdre rhomboïdal.

Les grenats, parfaitement porphyrisés, sont attaqués complétement par les acides concentrés, par l'acide chlorhydrique et par l'eau régale. L'action des acides n'est pas très-rapide ; il faut presque toujours faire chauffer pendant plusieurs heures dans l'acide chlorhydrique fumant pour obtenir la décomposition totale du silicate. On éprouve par suite une difficulté très-grande dans la détermination du protoxyde et du peroxyde de fer. Dans les analyses qui ont été publiées, les procédés employés pour cette détermination n'ont pas toujours été décrits ; cela est regrettable, car il y a quelque discordance entre l'état d'oxydation du fer et la couleur des minéraux analysés.

Nous citerons quelques exemples de la composition des grenats :

	Grossulaire de Ceylan.	Almandin Groënland.	Mélanite Sala.	Spessartine Brodbo	Chromifère. Sibérie
Silice	38,80	39,85	36,62	39,00	36,93
Alumine	21,20	20,60	7,53	14,30	5,68
Oxyde de chrome	»	»	»	»	21,84
Peroxyde de fer	6,50	»	22,18	»	1,96
Protoxyde de fer	»	24,85	»	15,44	»
Protoxyde de manganèse	»	0,46	»	27,90	»
Chaux	31,25	3,51	31,80	2,30	31,66
Magnésie	»	9,93	1,95	0,70	1,54
	97,75	99,20	100,08	99,64	99,61

Chlorite. — On désigne sous le nom de *chlorite* les silicates hydratés, d'un vert plus ou moins foncé, qui contiennent comme bases l'alumine, la magnésie et le protoxyde de fer. Ces minéraux se présentent quelquefois en cristaux isolés, dérivant du prisme hexagonal; mais ils sont plus ordinairement en masses schistouses, en écailles, ou en grains lamelleux.

Cette espèce minérale forme des bancs assez puissants, les schistes chloritiques; elle accompagne certains minerais de fer, les grenats, etc.; elle existe en grains isolés, mais très-nombreux, dans la craie. Sa densité est comprise entre 2.65 et 2.85. Elle est très-facilement attaquée par les acides un peu concentrés.

La composition de la chlorite cristallisée ou lamellaire est assez constante, tandis que celle des grains et des écailles qu'on trouve dans la craie, ou qui accompagnent des minéraux divers, présente de grandes irrégularités; elles sont dues probablement à des mélanges qui n'ont pas été constatés par l'examen minéralogique. Nous citons, dans le tableau suivant, quelques-unes des nombreuses analyses qui ont été faites :

	Chlorite cristalline		Grains chloritiques de la craie	
	de Zitterthal.	Ala.	Paris.	La Hève.
Silice	31,47	30,01	40,00	49,70
Alumine	16,67	19,11	1,10	6,90
Magnésie	32,56	33,15	19,90	8,00
Protoxyde de fer	5,97	4,81	24,70	19,50
Alcalis	»	»	1,70	2,40
Eau	12,42	12,52	12,60	12,00
	99,09	99,60	100,00	98,50

Analyse. — Prenons pour exemple l'analyse de la chlorite, qui présente comme particularité l'évaluation de l'eau dans un silicate contenant du protoxyde de fer; l'analyse offre de l'intérêt seulement au point de vue minéralogique, et doit être faite, par conséquent, sur des cristaux, ou sur des lamelles séparées avec soin de tout minéral étranger.

Première opération. — Calcination. — On calcine 3 grammes de chlorite dans une capsule de platine et sous le moufle; on chauffe au rouge pendant dix ou quinze minutes; on laisse refroidir; on imprègne d'acide azotique, et on recommence la calcination, en ayant soin d'élever très-lentement la température jusqu'à l'expulsion totale de l'acide azotique. Cette seconde calcination est nécessaire pour faire passer entièrement le fer à l'état

de peroxyde ; elle oblige à peser d'avance la capsule, car la matière s'attache partiellement aux parois. On pèse après refroidissement. La perte de poids représente la différence entre l'eau contenue dans le minéral et l'oxygène absorbé par le protoxyde de fer. On ne peut donc utiliser le nombre obtenu, pour la détermination de l'eau, qu'après avoir terminé les autres opérations, et après avoir calculé la quantité d'oxygène absorbé par le fer.

Seconde opération. — Dosages de la silice et des bases. — On attaque 3 grammes du minéral par l'acide azotique ; on évapore à sec ; on reprend par le même acide ; on lave le résidu par décantations. Dans le cas où l'aspect de la partie insoluble fait craindre que l'acide azotique n'ait décomposé qu'en partie le silicate, ou bien que l'oxyde de fer n'ait pas été redissous complétement, on traite le résidu par l'acide chlorhydrique, on recommence l'évaporation à sec, et on reprend par l'acide chlorhydrique. On pèse la silice après calcination.

Dans les liqueurs acides, on procède aux séparations et aux dosages de l'alumine, de l'oxyde de fer, de la magnésie, en ne négligeant pas de constater l'absence de la chaux, et de la doser lorsqu'elle se trouve en quantité appréciable. Les détails de ces opérations ont été donnés précédemment ; il est inutile de les exposer de nouveau.

La recherche des alcalis peut être faite dans la même série d'opérations, dans le cas seulement où il n'a pas été nécessaire de faire intervenir l'acide chlorhydrique. Cependant, même dans ce cas, il vaut mieux opérer cette recherche séparément, sur 6 à 8 grammes du minéral, car la proportion des alcalis est toujours très-faible.

Troisième opération. — Recherche des alcalis. — On attaque le minéral par l'acide azotique ; on évapore à sec ; on reprend par le même acide très-étendu d'eau. Lorsque les opérations précédentes ont fait reconnaître que la chlorite n'est pas aisément décomposée par l'acide azotique, on doit traiter de nouveau le résidu par cet acide, recommencer l'évaporation à sec et la reprise par l'acide. On ne doit attacher aucune importance à redissoudre la totalité de l'oxyde de fer, mais il est essentiel que le silicate soit complétement décomposé par l'acide.

On verse de l'ammoniaque en excès dans la liqueur azotique, ce qui précipite l'oxyde de fer, l'alumine, une partie de la ma-

gnésie et des alcalis. Le précipité est d'ailleurs très-volumineux, et son lavage est difficile. Pour limiter autant que possible la perte d'alcalis, il convient de laver le précipité seulement une fois par décantation, de le redissoudre dans l'acide azotique, et de recommencer la précipitation par l'ammoniaque. Le second précipité est lavé, d'abord par décantation, ensuite sur un filtre. Toutes les liqueurs ammoniacales sont réunies, évaporées à sec; le résidu est chauffé doucement jusqu'à décomposition totale de l'azotate d'ammoniaque. La matière calcinée est ensuite traitée à plusieurs reprises par l'acide oxalique. Lorsqu'on est parvenu à transformer les azotates en oxalates, on évapore à sec, et on calcine doucement; on traite par l'eau, qui dissout seulement les carbonates alcalins. On évapore la liqueur à siccité, et, si le résidu est un peu notable, on procède à la séparation et au dosage de la potasse et de la soude.

Quatrième opération. — État chimique du fer. — Pour déterminer le degré d'oxydation du fer, on attaque 5 grammes de chlorite porphyrisée par l'acide chlorhydrique concentré, en prenant les précautions nécessaires pour éviter l'introduction de l'air dans la fiole. On fait agir sur la liqueur chlorhydrique soit un barreau de cuivre pesé, soit un poids déterminé d'argent métallique, et on procède comme nous l'avons indiqué dans le paragraphe précédent. On obtient ainsi la proportion de fer qui se trouve à l'état de peroxyde. On calcule celle du protoxyde par différence. Il n'est pas nécessaire d'entreprendre une nouvelle série d'opérations, en se servant de chlorure d'or, pour déterminer dans quelle proportion le protoxyde de fer entre dans la chlorite.

L'état chimique du fer étant ainsi déterminé, on peut faire la correction du nombre obtenu dans la première opération, et ajouter à la perte de poids éprouvée par calcination l'oxygène absorbé par le protoxyde de fer. Avec cette correction, on obtient pour l'eau une approximation généralement suffisante.

PHOSPHATES DE FER.

On trouve dans la nature divers minéraux qui renferment principalement de l'acide phosphorique, de l'oxyde de fer et de l'eau. Leur couleur est très-variable; les uns sont blancs; les autres

sont bleus ou verts; d'autres enfin sont bruns. Ces derniers contiennent le fer à l'état de peroxyde, tandis que les autres renferment la majeure partie du fer à l'état de protoxyde. Les phosphates bleus sont ceux qui se présentent le plus ordinairement; on les connaît sous deux états : cristallins, terreux.

Phosphate bleu cristallisé. — Vivianite. — Les cristaux un peu nets de phosphate bleu n'ont encore été rencontrés que dans un petit nombre de localités, dans le *Cornouailles*, à l'*île de France*, à *Bodenmais*, etc. Ils sont d'un bleu plus ou moins foncé; ils sont hyalins, et présentent un éclat assez vif sur les faces comme à la cassure. Leur densité est de 2.66. La forme primitive est le prisme rhomboïdal oblique. L'angle des faces latérales est de 108 degrés. L'inclinaison des faces sur la base est de 105° 19'. La hauteur du prisme est au côté de la base dans le rapport de 29:25. On trouve à l'île de France du phosphate bleu qui a la texture fibreuse, avec des clivages très-nets. Ces minéraux sont facilement attaqués par les acides.

Phosphate bleu terreux. — Cette variété se présente en rognons, ou même en amas, dans les argiles, dans la tourbe, dans certains minerais de fer produits par l'altération des pyrites. On la trouve également à la surface de quelques bancs argileux, ou disséminée avec une certaine régularité dans la masse des argiles, qu'elle colore en bleu plus ou moins foncé. Les rognons contiennent ordinairement une faible proportion d'argile à l'état de mélange. Ils sont peu colorés dans l'intérieur de la terre; à l'air, ils deviennent d'un bleu de plus en plus foncé, par suite de la peroxydation partielle du protoxyde de fer. Ils sont tous attaqués avec la plus grande facilité par l'acide azotique et par l'acide chlorhydrique.

Phosphate de fer vert. — Dufrénite. — Le phosphate de fer vert se trouve dans un petit nombre de localités, à *Angleur* (Belgique, dans le Limousin, en Westphalie, etc. Il se présente en rognons très-petits, d'un vert plus ou moins foncé, à texture fibreuse. Leur densité est de 3.23. Le phosphate vert contient moins d'eau que le phosphate bleu; comme lui, il paraît contenir la majeure partie du fer à l'état de protoxyde. Il est très-facilement attaqué par les acides. Au contact de l'air, il devient lente-

ment bleu, et renferme alors une portion notable du fer à l'état de peroxyde.

Phosphate brun. — Kakoxène. — Delvauxine. — Le phosphate de peroxyde de fer se présente sous diverses formes : en petites masses très-fragiles, d'un brun marron assez foncé, d'un éclat résineux, d'une densité de 1.85 ; en fibres déliées, d'un brun jaunâtre, ou même d'un jaune paille, d'une faible densité. La variété brune a été trouvée dans une mine de plomb, près de *Visé* (province de Liége, Belgique). La seconde variété existe dans les fissures d'un minerai de fer argileux, à *Stirbeck*, en Bohême. Toutes les deux sont très-facilement attaquées par les acides.

Exemples de la composition des phosphates de fer :

PHOSPHATE BLEU CRISTALLISÉ.

	Cornouailles.	Bodenmais.	Ile de France.
Acide phosphorique	31,18	26,40	26,90
Protoxyde de fer	41,23	41,00	42,10
Eau	27,48	31,00	28,50
	99,89	98,40	97,50

PHOSPHATE BLEU TERREUX.

	Alleyras.	Kertsch.	Angleur.	Ile de France.
Acide phosphorique	23,10	24,95	27,30	19,25
Protoxyde de fer	43,00	48,79	56,00	41,25
Eau	32,40	26,26	16,50	31,25
Argile	0,60	»	»	6,25
	99,10	100,00	99,80	98,00

	PHOSPHATE VERT.	PHOSPHATES BRUNS.	
	Hirschberg.	Visé.	Bohême.
Acide phosphorique	28,42	13,60	17,86
Protoxyde de fer	57,60	»	»
Peroxyde de fer	»	29,00	36,32
Alumine	»	»	10,21
Silice	»	3,60	8,90
Carbonate de chaux	»	11,00	0,40
Eau	12,15	42,20	26,31
	98,17	99,40	100,00

Ces analyses ne sont peut-être pas très-exactes : les phosphates bleus et verts contiennent une faible proportion de peroxyde de fer, et les phosphates bruns ne renferment probablement pas la totalité du fer à l'état de peroxyde.

Analyse. — Nous prendrons comme exemple l'analyse d'un échantillon de phosphate bleu terrreux, contenant un peu d'argile et de carbonate de chaux. Nous indiquerons seulement les diverses séries d'opérations; nous renverrons, pour les détails, aux explications que nous avons exposées longuement dans le présent chapitre.

1° *Calcination.* — La calcination doit être faite comme celle de la chlorite; elle est divisée en deux parties : on fait passer la totalité du fer à l'état de peroxyde, en faisant intervenir l'acide azotique. La perte de poids ne donne pas directement l'eau et l'acide carbonique contenus dans le minéral; il faut tenir compte de l'oxygène absorbé par le protoxyde de fer, et attendre, pour faire le calcul, que l'analyse soit terminée.

2° *Dosage de l'acide phosphorique et des oxydes.* — On attaque 3 grammes de minéral par l'acide azotique; on évapore lentement à sec; on reprend par l'acide azotique un peu faible. Il faut prolonger pendant au moins douze heures l'action de cet acide, afin d'être certain d'avoir tout l'acide phosphorique dans la liqueur; la totalité de l'oxyde de fer n'est pas toujours redissoute par l'acide azotique étendu.

La matière insoluble est lavée, d'abord par décantations avec de l'eau acidulée par l'acide azotique, ensuite sur un filtre avec de l'eau bouillante; elle est ensuite séchée à 100 degrés, et séparée du papier; le filtre est brûlé seul. Les cendres et les matières desséchées sont attaquées par l'acide chlorhydrique; la liqueur est évaporée à sec, et le résidu traité de nouveau par l'acide chlorhydrique. On pèse, s'il y a lieu, la partie insoluble, qui ne contient que de la silice et de l'argile. On traite séparément les deux liqueurs acides.

Liqueur azotique.

La liqueur azotique contient l'acide phosphorique, la chaux, un peu d'alumine, une partie de l'oxyde de fer. On lui ajoute de l'acide sulfurique en très-faible excès; on évapore de manière à expulser la plus grande partie de l'eau et la totalité de l'acide azotique; on précipite l'alumine, la chaux et une partie de l'oxyde de fer par addition de sulfate d'ammoniaque et d'alcool. On décompose les sulfates insolubles, lavés à l'alcool, par l'action d'une dissolution un peu concentrée de carbonate de soude; on dissout l'alumine, l'oxyde de fer et le carbonate de chaux dans l'acide chlorhydrique.

Comme cette liqueur contient ordinairement très-peu d'alumine[1], on néglige sa présence pour effectuer la séparation de l'oxyde de fer et de la chaux. On précipite le fer à l'état de sulfure par l'hydrogène sulfuré et par l'ammoniaque. Dans la dissolution, on précipite la chaux par l'oxalate ; on pèse la chaux à l'état de sulfate.

Le sulfure de fer (avec lequel se trouve l'alumine, entraînant une faible quantité de chaux) est dissous dans l'acide chlorhydrique. On chauffe à l'ébullition, on sépare le soufre, on peroxyde le fer, et on réunit cette liqueur acide à la première, qui contient une autre partie du fer et un peu d'alumine.

Dans la dissolution alcoolique on procède à l'expulsion de l'alcool par la chaleur, à la précipitation du fer à l'état de sulfure, et enfin au dosage de l'acide phosphorique.

Le sulfure de fer est dissous dans l'acide chlorhydrique; on fait passer le fer au maximum après avoir chassé l'hydrogène sulfuré et séparé le soufre ; la liqueur acide est alors réunie aux précédentes.

On traite par l'ammoniaque toutes les liqueurs chlorhydriques; elles renferment tout l'oxyde de fer, un peu d'alumine, et peut-être un peu de chaux; on néglige la présence de la terre alcaline; on pèse ensemble l'alumine et le peroxyde de fer; on les soumet à l'action de l'hydrogène pur et sec, au rouge; on traite par l'eau très-légèrement acidulée par l'acide chlorhydrique ; on pèse l'alumine non dissoute; on calcule l'oxyde de fer par différence. Liqueurs chlorhydriques.

Comme vérification de ces nombres, on cherche si la liqueur acidule renferme une quantité appréciable de chaux; on précipite le fer par l'hydrogène sulfuré et par l'ammoniaque; on met de l'oxalate d'ammoniaque dans la liqueur filtrée. Il est rare qu'il se produise un précipité appréciable ; mais, le cas échéant, il faut peser séparément la chaux, afin de corriger le nombre obtenu pour le peroxyde de fer; il faut de plus réunir les deux poids partiels de la chaux.

3° *Détermination de l'acide carbonique.*—On attaque par l'acide chlorhydrique un poids plus ou moins grand du minéral, de 2 à

[1] Cette base provient de l'argile, qui a été partiellement attaquée par les acides. Il y a peu d'argile dans les échantillons pour lesquels une analyse exacte peut offrir quelque intérêt.

5 grammes, suivant la proportion de chaux qui a été dosée; on reçoit l'acide carbonique dans une dissolution ammoniacale de chlorure de barium; on pèse l'acide carbonique à l'état de carbonate de baryte.

4° *État chimique du fer.* — On détermine le degré d'oxydation du fer par l'une des méthodes que nous avons fait connaître; le protoxyde de fer étant en proportion dominante, il convient d'évaluer le peroxyde de fer en employant une lame de cuivre ou l'argent métallique très-divisé. On peut alors calculer l'oxygène absorbé par le fer pendant la calcination, et obtenir approximativement l'eau de combinaison, en tenant compte de cet oxygène absorbé, et de l'acide carbonique du carbonate de chaux.

Lorsque le minéral renferme peu d'argile, on peut admettre sans grave erreur que l'argile contient 12 pour 100 d'eau, et déduire, d'après cette hypothèse, l'eau que le phosphate de fer doit tenir en combinaison. Dans le cas d'un phosphate trop argileux, on n'obtiendrait pour l'eau combinée avec le phosphate lui-même qu'une approximation très-douteuse.

ARSÉNIATES DE FER.

On a signalé dans un assez grand nombre de localités, mais en très-petite quantité dans chacune d'elles, des minéraux cristallisés ou simplement fibreux, qui contiennent principalement de l'acide arsénique et de l'oxyde de fer; il portent des noms divers, suivant leur aspect : *arséniosidérite*, *pharmacosidérite*, *beudantite*. Leur composition est assez mal connue, et on n'est pas encore parvenu à déterminer à quel état d'oxydation le fer se trouve dans ces minéraux. La présence de l'acide arsénique, qui se décompose au contact de l'acide chlorhydrique, s'oppose à l'application des procédés que nous avons exposés pour évaluer les proportions de protoxyde et de peroxyde de fer.

Arséniosidérite. — Cette espèce minérale a été signalée dans les mines de manganèse de *Romanèche*, Saône-et-Loire (France); elle se présente en concrétions fibreuses d'une belle couleur jaune ou d'un brun jaunâtre, d'une très-faible consistance; lorsqu'on les porphyrise dans un mortier d'agate, la poudre adhère au pilon; la couleur de la poussière est un plus foncée que celle de l'ocre jaune. La densité est de 3.52. Les acides étendus l'atta-

quent avec facilité. L'arséniosidérite renferme comme base principale le peroxyde de fer; elle contient en outre des proportions variables d'oxyde de manganèse, de chaux et de potasse.

Pharmacosidérite. — Ce minéral se présente en petits cristaux cubiques ou tétraédriques, dans le Cornouailles, dans le Cumberland, à *Saint-Léonard* (en France), à *Schneeberg* (en Saxe), en Australie, etc., dans des filons quartzeux, ou bien accompagnant des minerais de cuivre. Les cristaux sont produits évidemment par l'altération des minerais arsenicaux et sulfurés, tels que la pyrite de fer arsenicale et les cuivres gris.

Leur couleur est un peu variable; les plus beaux échantillons sont d'un vert émeraude ou d'un vert olive; d'autres échantillons sont d'un brun jaunâtre, d'un brun noir, d'un rouge hyacinthe. Ces différences de couleurs doivent être attribuées principalement à l'état chimique du fer, lequel se trouve dans quelques cristaux à l'état de protoxyde, et dans d'autres à l'état de peroxyde. La densité varie de 2.90 à 3.00. Les échantillons analysés se sont trouvés contenir un peu d'acide phosphorique, de l'acide arsénique, de l'eau, des oxydes de fer, et un peu d'oxyde de cuivre.

Beudantite. — On désigne sous ce nom des cristaux rhomboédriques, d'un brun presque noir, trouvés dans le Nassau, à *Herrhausen;* ils contiennent des acides arsénique, phosphorique, sulfurique, de l'eau, du peroxyde de fer et de l'oxyde de plomb. Ce sont évidemment des produits d'altération par les eaux de surface de pyrites arsenicales mélangées de galène.

Nous donnons dans le tableau suivant les compositions de ces trois espèces minérales.

	Arséniosidérite.	Pharmacosidérite.	Beudantite.
Acide arsénique	34,26	40,20	9,68
Acide phosphorique	»	2,53	1,46
Acide sulfurique	»	»	12,31
Peroxyde de fer	41,31	39,20	42,46
Oxyde de manganèse	1,29	»	»
Chaux	8,43	»	»
Potasse	0,76	»	»
Oxyde de plomb	»	»	24,47
Oxyde de cuivre	»	0,65	»
Eau	8,75	18,61	8,49
Quartz	4,04	»	»
	98,84	101,19	98,87

Dans ces analyses on a porté le fer à l'état de peroxyde, parce que la pesée a été faite à cet état ; l'excès présenté par la seconde analyse[1] semble démontrer que l'échantillon contient la majeure partie du fer à l'état de protoxyde.

Analyse. — L'analyse de ces minéraux n'a pas encore été faite d'une manière complète ; ainsi que nous l'avons déjà dit, on n'a pas déterminé avec exactitude l'état d'oxydation du fer ; de plus, il est assez difficile de sacrifier à l'analyse un poids suffisamment grand de ces minéraux : les séparations et les dosages ont été faits généralement sur des quantités trop faibles de matières.

Nous exposerons les diverses séries d'opérations qui sont nécessaires pour déterminer approximativement la composition de la *beudantite,* arséniate contenant des phosphates et des sulfates d'oxyde de fer et de plomb, peut-être d'oxyde de cuivre, mais ne renfermant pas de terres alcalines.

1° *Calcination.* — On calcine 2 grammes de minéral dans une capsule de porcelaine, pesée d'avance ; on chauffe seulement un peu au-dessus du rouge sombre, sous le moufle, ou du moins dans une atmosphère très-oxydante. On doit toujours craindre de chasser un peu d'acide sulfurique en même temps que l'eau, et d'arriver, par suite, à une perte trop forte.

On peut éviter cette cause d'erreur en mélangeant intimement le minéral porphyrisé avec 1 gramme de chaux caustique ; mais, dans ce cas, il est nécessaire de chauffer à une température assez élevée pour que l'excès de chaux ajouté ne puisse pas absorber l'acide carbonique. La perte de poids indique alors avec une approximation bien suffisante la proportion de l'eau.

2° *Dosage de l'acide sulfurique.* — On attaque 2 grammes du minéral par l'acide azotique étendu, et on précipite l'acide sulfurique par l'azotate de baryte. La pesée du sulfate de baryte n'est peut-être pas aussi exacte que dans le cas où il est possible d'opérer dans une liqueur chlorhydrique : il faut éviter l'emploi de ce dernier acide en présence de l'oxyde de plomb.

Il est même très-difficile de précipiter à peu près complétement l'acide sulfurique à l'état de sulfate de baryte, et d'éviter la formation d'un peu de sulfate de plomb. Nous reviendrons plus

[1] L'excès est encore plus fort dans l'analyse qui a été publiée, car nous n'avons pas porté au tableau 1.76 de gangue quartzeuse que contient l'échantillon.

tard sur cette difficulté, en exposant les procédés d'analyse des minéraux et des minerais du plomb.

3° *Dosage des acides et des bases.* — On attaque 2 grammes du minéral par l'acide chlorhydrique ; on étend de beaucoup d'eau, et on chauffe de manière à dissoudre les cristaux de chlorure de plomb. On fait arriver dans la liqueur, chauffée presque à l'ébullition, un courant très-rapide d'hydrogène sulfuré ; on sature progressivement par l'ammoniaque les acides et l'hydrogène sulfuré. On bouche la fiole, et on attend que les sulfures de fer, de plomb et de cuivre soient parfaitement rassemblés ; on les lave longtemps, par décantations, avec de l'eau chargée de sulfhydrate d'ammoniaque. Dans la liqueur se trouvent seulement les acides phosphorique et arsénique ; le précipité contient à l'état de sulfures les métaux du minéral.

On décompose le sulfhydrate par l'acide chlorhydrique faible ; on chauffe très-doucement pour chasser l'hydrogène sulfuré et pour rassembler le soufre. Le précipité, soufre et sulfure d'arsenic, est reçu sur un filtre pesé d'avance ; on lave longtemps, de manière à enlever la totalité du sel ammoniac ; on sèche à 100 degrés, et on pèse. On détermine le soufre sur une partie de la matière, et on calcule l'arsenic par différence.

Dans la liqueur chlorhydrique, on précipite l'acide phosphorique par l'ammoniaque et par un sel double de magnésie et d'ammoniaque ; on pèse le phosphate de magnésie. Les nombres obtenus permettent de calculer *approximativement* (voir le Ier volume) les deux acides arsénique et phosphorique.

Les sulfures sont traités par l'acide chlorhydrique, auquel on ajoute quelques gouttes d'acide azotique, et on chauffe jusqu'à ce qu'on soit bien certain de la dissolution complète des trois métaux. On étend d'eau, et on fait passer de l'hydrogène sulfuré. On précipite ainsi le cuivre et le plomb à l'état de sulfures : le fer seul reste en dissolution ; la précipitation du plomb exige des précautions spéciales, sur lesquelles nous insisterons dans un autre chapitre.

Les sulfures de cuivre et de plomb sont lavés, par décantations, avec de l'eau légèrement acidulée par l'acide chlorhydrique et chargée d'hydrogène sulfuré. Ils sont ensuite traités par l'acide azotique extrêmement étendu d'eau et froid.

Lorsque la dissolution des métaux est complète, on sépare le

soufre par filtration; on précipite le plomb par l'ammoniaque et par le carbonate d'ammoniaque; on dose le plomb en le pesant à l'état d'oxyde, fondu dans une capsule de porcelaine pesée d'avance. On précipite ensuite le cuivre, resté seul dans la dissolution ammoniacale, par le sulfhydrate d'ammoniaque; on le pèse à l'état de sulfure, Cu^2S, chauffé au rouge sombre à l'abri du contact de l'air.

Pour déterminer le fer qui est contenu dans la liqueur chlorhydrique, il faut: expulser l'hydrogène sulfuré par la chaleur; filtrer pour séparer le soufre; faire passer le fer à l'état de peroxyde; précipiter cet oxyde par l'ammoniaque; laver, sécher, calciner et peser.

PYRITES DE FER.

On comprend sous le nom général de *pyrites* des minéraux très-divers, composés principalement de fer et de soufre; ils se présentent en filons puissants, en couches, en amas, en veines ou en veinules, en mouches ou en nids, dans presque tous les terrains. Les espèces minérales les mieux caractérisées sont: la *pyrite jaune*, la *pyrite blanche*, les *pyrites magnétiques*, la *pyrite arsenicale*.

Pyrite jaune. — La pyrite la plus ordinaire est d'un jaune assez vif; elle est toujours à texture cristalline, et souvent en cristaux très-nets et de dimensions variables; elle possède un bel éclat métallique. La forme primitive des cristaux est le cube: on connaît un assez grand nombre de modifications de cette forme. La densité est de 4.83. La pyrite est très-fragile et en même temps très-dure; on obtient beaucoup d'étincelles en la frappant un peu obliquement avec un marteau. Sa composition est représentée par la formule FeS^2.

Elle est inattaquable par l'acide chlorhydrique, par l'acide sulfurique étendu; l'eau régale et l'acide azotique dissolvent le fer avec la plus grande facilité, et font passer une portion du soufre à l'état d'acide sulfurique. Lorsqu'on attaque la pyrite porphyrisée par l'acide azotique concentré ou par l'eau régale bouillante, on n'arrive presque jamais à acidifier la totalité du soufre.

Chauffée dans un creuset de terre, et jusqu'au rouge très-

vif, la pyrite abandonne une partie du soufre; on trouve dans le creuset une matière fondue, à texture cristalline, dont la composition se rapproche de celle que représente la formule FeS : cette espèce de *matte* contient toujours un peu plus de soufre que le protosulfure de fer; elle est attaquable par l'acide chlorhydrique, avec dégagement d'hydrogène sulfuré.

Lorsqu'on chauffe très-fortement et pendant longtemps, dans le but d'obtenir un composé qui se rapproche autant que possible de la formule FeS, le creuset de terre est presque toujours percé; le sulfure de fer exerce sur les terres réfractaires une action plus énergique encore que celle de la litharge; elle est comparable à celle des alcalis caustiques. Au point de vue chimique, cette action est restée jusqu'à présent inexpliquée, bien qu'elle soit attestée par de nombreuses expériences, qui ont été faites soit dans les laboratoires, soit dans les usines.

En opérant la calcination dans un creuset brasqué, on peut chauffer la pyrite à la température des essais de fer, expulser à très-peu près la moitié du soufre, et obtenir un sulfure qui réponde presque exactement à la formule FeS. Le sulfure acquiert une fluidité assez grande pour traverser la brasque; il ne faut donc pas prolonger beaucoup la calcination.

Les cristaux de pyrite jaune sont ordinairement très-purs; il n'en est pas de même des masses cristallines; la pyrite de fer est presque toujours accompagnée de pyrite arsenicale, et très-fréquemment elle est mélangée d'une manière plus ou moins intime avec divers sulfures métalliques, notamment avec le cuivre pyriteux, avec la galène, avec la blende, avec des pyrites de fer magnétiques; de plus, la pyrite est assez souvent aurifère.

Les gangues terreuses qui accompagnent le plus ordinairement la pyrite sont le quartz, le carbonate de chaux, le sulfate de baryte, l'argile schisteuse. Le fer carbonaté spathique contient toujours des mouches de pyrite; mais il ne peut être considéré que dans un bien petit nombre de filons, comme la gangue de la pyrite de fer.

Pyrite blanche. — La pyrite blanche a la même composition et les mêmes caractères chimiques que la pyrite jaune; elle en diffère par sa forme cristalline et par sa couleur. Elle se présente en cristaux, en masses concrétionnées, en mouches, en boules

à cassure radiée, dont la surface est hérissée de pointes ; sa densité varie de 4.70 à 4.85. La forme primitive des cristaux est le prisme rhomboïdal droit, dont l'angle est de 106° 2′, et dont la hauteur est à très-peu près égale au côté de la base. La couleur de cette espèce minérale, à la cassure fraîche, est le jaune tirant sur le blanc ou sur le verdâtre; aux parties de la surface qui sont exposées au contact de l'air, les pyrites sont fréquemment recouvertes d'une croûte d'oxyde de fer hydraté.

La pyrite blanche est, plus souvent encore que la pyrite jaune, intimement mélangée avec la pyrite arsenicale; elle est plus rarement accompagnée de sulfures métalliques.

Lorsqu'elle est disséminée dans les quartzites, dans les micaschistes et dans les autres roches quartzeuses, elle est presque toujours notablement aurifère.

Pyrites magnétiques. — Les pyrites attirables à l'aimant se trouvent dans un grand nombre de localités, et principalement dans des terrains assez anciens ; on les connaît en filons, en couches, ou même en mouches disséminées dans les micaschistes.

Elles ont une couleur un peu variable du jaune de bronze au jaune rougeâtre ; elles ont l'éclat moins prononcé que celui de la pyrite jaune ; leur densité est comprise entre 4.63 et 4.66.

On connaît des cristaux assez nets, dont la forme primitive est le prisme hexaèdre régulier ; mais dans la plupart des gisements les pyrites magnétiques ont seulement la texture cristalline. Les cristaux bien nets contiennent 40 pour 100 de soufre et 60 pour 100 de fer, et leur composition doit être rapportée à la formule Fe^7S^8. Dans les échantillons à texture cristalline on a trouvé des proportions très-variables de fer et de soufre ; quelques analyses ont donné des nombres qui seraient traduits par les formules Fe^2S^3, Fe^3S^4; mais les échantillons analysés n'étant pas nettement cristallisés, la composition étant variable pour les divers fragments pris dans un même gisement, l'existence de ces deux sulfures n'est pas encore bien démontrée. Il paraît assez rationnel d'admettre que dans les gisements explorés il y a mélange de différents sulfures définis ; ces mélanges ne sont pas réguliers, et c'est à cette irrégularité que doivent être attribuées les différences que présentent les résultats des analyses.

Les pyrites magnétiques qui se rapprochent de la formule

Fe^7S^8 sont attaquées, bien que difficilement, par l'acide chlorhydrique, avec dégagement d'hydrogène sulfuré; elles diffèrent beaucoup, par cette propriété, des pyrites jaune et blanche. Ces pyrites sont quelquefois accompagnées de pyrite arsenicale, de blende, de galène, de sulfure de nickel.

On exploite en Piémont et dans le comté d'Argyle des masses puissantes de pyrites magnétiques, qui contiennent des proportions très-variables de nickel, depuis de simples traces jusqu'à 18 et 20 pour 100. Quelquefois aussi les pyrites magnétiques sont notablement aurifères.

Les gangues terreuses les plus ordinaires sont le quartz, les schistes, des silicates de chaux et de magnésie, attaquables par les acides; le sulfate de baryte et le carbonate de chaux se présentent assez rarement en proportion appréciable.

Pyrite arsenicale. — Mispickel. — Cette espèce minérale se trouve principalement en cristaux, en veinules cristallines, en masses presque compactes, dans un certain nombre de filons, notamment dans les filons d'étain du Cornouailles, dans les filons qui contiennent des minerais d'argent, des minerais de nickel et de cobalt.

Les cristaux dérivent d'un prisme rhomboïdal droit, dont l'angle est de 111° 12'. Ils sont presque blancs; leur éclat métallique est très-brillant; leur densité est de 6.13. Ils sont très-durs et en même temps très-fragiles; sous le choc du marteau ils donnent des étincelles, et laissent dégager une forte odeur d'ail.

L'acide chlorhydrique est sans action; l'eau régale et l'acide azotique dissolvent assez rapidement le fer et l'arsenic, mais laissent presque toujours une portion du soufre non acidifiée.

La pyrite à texture cristalline ou compacte présente à peu près les mêmes caractères, mais elle contient souvent en mélange intime une proportion notable de pyrite jaune ou de pyrite blanche; la densité dépasse rarement 5.60.

La composition des cristaux parfaitement nets se rapporte à peu près exactement à la formule Fe^2AsS^2. Dans les filons de minerais d'étain, de nickel, d'argent, etc., le mispickel forme ordinairement des veinules ou des veines entièrement séparées des autres minerais; il y a même très-rarement mélange avec des gangues terreuses, quartz, carbonate de chaux, schistes argileux,

Arséniure de fer. — Le fer arsenical existe en abondance dans un très-petit nombre de localités, notamment à *Reichenstein*, Silésie ; il se présente en veines et en amas dans des roches serpentineuses. Il est rarement cristallisé ; plus ordinairement il se trouve avec la texture cristalline ; il est presque aussi blanc et aussi dur que le mispickel ; comme lui il dégage une forte odeur alliacée sous le choc du marteau. Les cristaux les plus nets ont la forme prismatique ; ils contiennent seulement du fer et de l'arsenic, dans la proportion que représente la formule $FeAs$. Dans les masses à texture cristalline, l'analyse indique la présence d'une quantité variable de soufre ; il est probable qu'il y a mélange plus ou moins intime du fer arsenical avec le mispickel, peut-être même avec la pyrite blanche.

Le fer arsenical n'est pas attaqué par l'acide chlorhydrique : on peut, en général, le dissoudre entièrement par l'acide azotique concentré et par l'eau régale bouillante.

Nous citons quelques exemples de la composition de ces diverses espèces minérales :

	Pyrite jaune en cristaux.	Pyrite blanche cristalline.	Pyrite magnétique.	Mispikel.	Fer arsenical.
Fer	45,70	45,10	59,90	33,50	28,10
Soufre	54,30	53,40	40,10	20,00	2,00
Arsenic	»	»	»	46,50	66,00
Gangue	»	1,50	»	»	2,20
	100,00	100,00	100,00	100,00	98,30

Ces analyses ont été faites sur des échantillons choisis ; les résultats représentent avec assez d'exactitude la composition des espèces minérales pures.

Analyse. — Nous ne parlerons pas maintenant de l'examen au laboratoire des pyrites contenant du cuivre, du nickel, de l'or. Nous indiquerons dans les chapitres suivants à quelles opérations il faut soumettre ces minerais pour déterminer leur valeur commerciale. Nous nous occuperons exclusivement des pyrites destinées à la fabrication de l'acide sulfurique. Il s'agit seulement de doser le soufre, et de reconnaître si la pyrite contient une proportion appréciable d'arsenic.

Pour le dosage du soufre, on attaque la pyrite par l'eau régale ; on pèse le soufre qui n'est pas dissous ; dans la liqueur on

détermine l'acide sulfurique en le précipitant à l'état de sulfate de baryte. Le dosage, ainsi fait en deux parties, n'est peut-être pas très-rigoureux, mais on obtient une approximation bien suffisante. La détermination du soufre ne peut servir que de point de départ aux fabricants pour l'estimation du prix qu'ils peuvent offrir pour la pyrite; la proportion du soufre qui est utilisée dans la fabrication dépend beaucoup de la disposition des appareils dans lesquels se fait la combustion. Les nombres obtenus au laboratoire doivent principalement servir à la comparaison des pyrites de diverses provenances.

La recherche de l'arsenic est faite par la série d'opérations que nous avons exposée précédemment. On attaque 1 gramme de pyrite par l'eau régale; on étend d'eau, on filtre, on précipite par l'ammoniaque : le précipité, bien lavé, est traité par l'acide sulfurique, et le liquide est essayé par l'appareil de Marsh.

Dans presque tous les gisements importants de pyrites de fer, la pyrite arsenicale se trouve en proportion très-appréciable ; pour cette raison on n'attache pas une grande importance à constater la présence de l'arsenic. On peut admettre maintenant comme un fait général que l'acide sulfurique fabriqué avec les pyrites contient de l'arsenic, dont il est impossible de débarrasser économiquement l'acide. Les acides azotique et chlorhydrique, et la plupart des produits chimiques ou industriels pour la préparation desquels l'acide sulfurique est employé, contiennent également de l'arsenic. A mesure que les pyrites remplacent le soufre natif dans la fabrication de l'acide sulfurique, il devient de plus en plus difficile de se procurer des acides exempts d'arsenic. C'est là une source de difficultés très-graves dans un certain nombre de recherches analytiques.

§ 4. — Produits d'art.

Les produits d'art sont très-nombreux; nous examinerons seulement les plus importants : les fontes, les aciers, les fers, les laitiers, les scories et les cadmies des hauts fourneaux. Nous insisterons surtout sur les analyses des fontes et sur celles des laitiers; les analyses des scories et des cadmies offrent plus rarement un intérêt véritable. Pour les fers et pour les aciers, les procédés analytiques sont trop imparfaits pour permettre d'éva-

luer avec exactitude des proportions très-faibles des corps étrangers; on doit presque toujours se borner à des recherches qualitatives.

FONTES.

On produit dans l'industrie des fontes de qualités très-diverses, soit en première, soit en seconde fusion. Pour les fontes de première fusion, les caractères physiques et chimiques, les propriétés industrielles, varient dans les limites les plus étendues, suivant la nature des minerais, des fondants et des combustibles, suivant l'allure des fourneaux, la pression et la température du vent, suivant le mode de coulée et la rapidité du refroidissement.

La qualité et la composition chimique des fontes peuvent être considérablement modifiées par la seconde fusion, dans les cubilots ou dans les réverbères. Ainsi, par exemple, lorsqu'on refond des fontes au cubilot, on peut presque à volonté faire absorber aux fontes une certaine quantité de carbone, ou bien leur faire éprouver un commencement d'affinage, une purification relative; il suffit pour cela de régler convenablement la pression et la quantité du vent, la position des tuyères, la grosseur et la compacité des fragments de coke. Dans les fours à réverbère, on peut atteindre aisément le second de ces deux résultats, la purification des fontes résultant d'un commencement d'affinage; mais on n'arrive pas à les carburer.

Dans le finage, dans le mazéage, opérations que l'on fait encore subir dans plusieurs usines aux fontes très-impures destinées à la fabrication du fer, les fontes sont partiellement affinées; les résultats obtenus sont variables avec la nature des fontes, avec la disposition des foyers, la nature des combustibles, la pression et la température du vent, etc.

Dans ces opérations métallurgiques si diverses, les qualités industrielles des fontes, les modifications qu'elles subissent, sont démontrées par l'expérience pratique; mais c'est au laboratoire et par de longues séries d'analyses qu'il est possible de reconnaître la nature et la proportion des matières étrangères que contiennent les fontes, l'influence du mode de traitement des minerais sur la pureté des fontes obtenues, et les modifications chimiques que leur font éprouver la seconde fusion, le mazéage et le finage. Nous ne pouvons pas nous occuper ici des considérations pure-

ment métallurgiques; nous devons nous borner à l'examen analytique des fontes, sans même indiquer les questions industrielles auxquelles les analyses peuvent seules donner une solution convenable.

A ce point de vue spécial, nous diviserons les fontes en plusieurs classes : les *fontes blanches lamelleuses*; les *fontes blanches grenues;* les *fontes blanches fibreuses;* les *fontes grises* ou *noires*, les *fontes truitées;* les *fontes finées et mazées.*

Fontes blanches lamelleuses. — Les fontes blanches lamelleuses, présentant dans les géodes des cristaux aciculaires, à faces nettes et brillantes, sont toujours produites par des minerais contenant beaucoup d'oxyde de manganèse, notamment par les fers carbonatés spathiques, par les minerais magnétiques et par les hématites brunes. Les dimensions des lamelles et des cristaux, l'étendue des géodes, dépendent principalement du mode de coulée et de refroidissement des fontes.

Ces fontes sont très-dures, mais faciles à pulvériser; elles sont attaquées par les acides non oxydants, avec lenteur lorsqu'elles sont en morceaux, plus rapidement lorsqu'elles ont été réduites en poussière fine; mais presque toujours elles ne laissent aucun résidu appréciable. Elles contiennent généralement de 3 à 5 pour 100 de manganèse, de 5 à 6 pour 100 de carbone entièrement combiné avec le fer et avec le manganèse.

Les minerais qui servent à produire ces fontes ne contiennent ni phosphore ni arsenic, mais ils renferment quelquefois des pyrites de fer et de cuivre. Les fontes lamelleuses ne donnent cependant à l'analyse que des traces de soufre, mais elles contiennent parfois quelques dix-millièmes de cuivre. Elles renferment toujours un peu de silicium, en proportion variable avec la nature des minerais traités, et surtout avec l'allure des hauts fourneaux. Grâce à la présence du manganèse, le silicium est éliminé facilement et en totalité par l'affinage. D'après les analyses qui ont été faites jusqu'à présent, la proportion de silicium est notablement moins forte dans les fontes lamelleuses que dans les autres variétés de fontes qui ne contiennent pas de manganèse.

Ces fontes manganésifères sont ordinairement très-propres à la fabrication de l'acier par diverses méthodes. On ne doit cependant pas attribuer au manganèse seul la propension acié-

reuse, car d'autres fontes, contenant à peine quelques millièmes de ce métal, donnent des fers avec lesquels on produit d'excellents aciers. La qualité aciéreuse dépend exclusivement des minerais, sans qu'on puisse l'attribuer spécialement au manganèse. Ce métal, en facilitant l'élimination du soufre et du silicium pendant l'affinage, a une influence incontestable sur la pureté des fers et des aciers qu'on peut retirer des fontes.

Fontes blanches grenues. — Ces fontes peuvent être obtenues par le traitement de minerais très-divers, soit par une allure spéciale des hauts fourneaux, soit par un refroidissement brusque à la coulée. Leur couleur n'est pas une preuve de leur pureté; elle doit être considérée comme indiquant seulement que le carbone est entièrement combiné avec le fer. Elles renferment des proportions très-variables de silicium, de soufre, de phosphore, d'arsenic, probablement même d'aluminium, de calcium et de magnésium. Elles sont en général très-dures et cassantes; mais il est fort difficile de les réduire en poudre fine.

Attaquées par l'acide chlorhydrique, à la température de 100 degrés, elles donnent un dégagement d'hydrogène dont l'odeur est très-forte, variable avec la proportion de soufre, de phosphore et d'arsenic; elles ne laissent aucun résidu appréciable, ou bien elles donnent un résidu de silice à peine coloré par des matières charbonneuses. Ces fontes ne contiennent qu'une proportion de *graphite* très-faible, souvent même tout à fait inappréciable.

On a obtenu dans le haut fourneau de l'usine de *Miérès* (Asturies), dans des conditions exceptionnelles, des fontes blanches, à grain très-fin, à surface unie et brillante, inaltérables à l'air et dans l'eau, à peu près inattaquables par l'acide azotique, difficilement attaquées par l'eau régale. Ces fontes, extrêmement cassantes, on pourrait même dire *brisantes*, contenaient plus de 10 pour 100 de silicium. Elles n'ont pas pu être utilisées pour la fabrication du fer, car l'élimination des matières étrangères entraînait au puddlage un déchet beaucoup trop considérable.

Fontes blanches fibreuses. — Ces fontes contiennent ordinairement une proportion très-faible de carbone, mais beaucoup de phosphore ou d'arsenic, souvent même beaucoup de soufre. La texture fibreuse est d'autant plus prononcée, que le phosphore

et l'arsenic sont en quantité plus considérable. Elles ne renferment pas de graphite et sont quelquefois très-chargées de silicium. Elles sont dures et très-cassantes; on peut les réduire en poudre en les broyant dans un mortier.

Traitées par les acides non oxydants, elles dégagent de l'hydrogène très-odorant. On reconnaît aisément les odeurs caractérisées des hydrogènes arsenié et phosphoré; l'odeur de l'hydrogène sulfuré est plus rarement sensible. Elles laissent un résidu de silice généralement incolore. Dans quelques boulets algériens, d'une origine très-ancienne, on a trouvé plus de 10 pour 100 d'arsenic. Ces fontes fibreuses sont difficilement utilisables pour la fabrication du fer et pour le moulage des pièces qui doivent avoir une certaine résistance.

Fontes grises et noires. — Ces fontes sont produites dans l'allure chaude des hauts fourneaux, par des minerais très-divers, généralement peu manganésifères. Elles doivent leur couleur, d'un gris plus ou moins foncé, à de nombreuses paillettes de graphite, qui paraît avoir été dissous dans la fonte en fusion, et s'être séparé en cristallisant par refroidissement. La couleur grise ou noire n'est pas une indication absolue de la pureté des fontes. Elles contiennent toujours une assez forte proportion de silicium, souvent même un peu de soufre, de phosphore et d'arsenic, quelquefois un peu de titane. Elles contiennent le carbone sous deux états différents : une partie se trouve à l'état de carbure de fer, l'autre partie sous forme de paillettes noires et très-brillantes, auxquelles on a donné le nom de graphite. Entre les fontes grises et les fontes noires, la principale différence se trouve dans la proportion et dans les dimensions des paillettes de graphite.

Lorsqu'on attaque ces fontes en morceaux par l'acide chlorhydrique, il se dégage de l'hydrogène plus ou moins odorant. Presque toujours l'odeur des hydrogènes carbonés est dominante; elle empêche de distinguer celle des autres combinaisons hydrogénées formées par le soufre, le phosphore, l'arsenic, et peut-être par le silicium. L'action de l'acide est fort lente, et souvent les morceaux de fonte conservent leur forme et, jusqu'à un certain point, leur aspect. On reconnaît que la dissolution des métaux est complète seulement à la légèreté des morceaux et à l'absence de bulles gazeuses, la liqueur étant cependant franchement acide

et chauffée presque à 100 degrés. Lorsqu'on n'a pas acquis l'habitude de ce genre d'opérations, on ne sait pas à quel moment il convient d'arrêter l'action de l'acide; on fait chauffer inutilement pendant plusieurs jours.

Ces fragments noirâtres, qui conservent la forme et l'aspect des morceaux de fonte, et qui en sont pour ainsi dire les squelettes, sont composés principalement de silice et de graphite; ils contiennent en outre une certaine quantité de carbures d'hydrogène qui donnent à la masse siliceuse sa coloration foncée.

L'eau régale et l'acide azotique attaquent plus rapidement les fontes que les acides non oxydants. On obtient encore assez fréquemment avec ces réactifs les fragments noirâtres, composés de silice et de graphite, dont nous venons de parler. Les liqueurs acides contiennent dans tous les cas une proportion très-notable de silice en dissolution.

Dans les eaux chargées d'acide carbonique et de sels divers, par exemple dans les eaux de la mer, dans les eaux des mines tenant de l'acide carbonique en dissolution, les fontes grises s'altèrent lentement, en conservant leur forme et même leur aspect. Elles deviennent assez tendres pour être coupées avec un couteau. La matière noirâtre qui subsiste en place des fontes est composée presque exclusivement de silice et de graphite. L'action est à peu près la même que celle des acides non oxydants, mais elle est encore plus lente; il faut bien des années pour que la transformation soit complète pour des pièces de fonte un peu épaisses, par exemple pour des tuyaux ou pour des canons. L'altération dont nous venons de parler a été constatée dans les mines de Pontgibaud et pour des pièces de canon retirées de la mer.

Les fontes grises offrent, en général, une assez grande résistance au choc du marteau; on les réduit très-difficilement en poudre fine dans un mortier. Elles se laissent aisément limer et couper au ciseau.

Fontes truitées. — Ces fontes ont un aspect tout spécial; elles présentent à la cassure des mouches presque noires, disséminées avec assez de régularité dans la masse métallique, d'une couleur plus claire. A part cette disposition particulière des paillettes de graphite, elles ont à peu près la même composition chimique que les fontes grises : elles contiennent le carbone sous deux états, en

combinaison avec le fer, et à l'état de graphite. Les fontes truitées sont presque toujours produites par des minerais de bonne qualité, et ne contiennent que des proportions très-faibles de soufre, de phosphore, d'arsenic, de silicium et de manganèse. Elles sont généralement très-résistantes, et se laissent facilement attaquer par la lime. Elles se comportent avec les acides à peu près comme les fontes grises.

Fontes finées et mazées. — L'aspect de ces produits varie beaucoup avec la nature des fontes qui ont été soumises à la purification, avec le combustible employé, avec le mode de refroidissement. Dans le *finage* au coke, on coule généralement la fonte (le *fine metal*) en plaques irrégulières, peu épaisses, qu'on refroidit brusquement. La partie inférieure des plaques est compacte, à grains assez fins; la partie supérieure est boursouflée. Ce métal est d'un blanc assez vif, d'une très-grande dureté, mais en même temps il est très-fragile ; la lime ne l'entame que très-difficilement ; on parvient aisément à le réduire en poudre assez fine en l'écrasant dans un mortier en acier.

Les fontes finées et mazées se comportent avec les acides à peu près comme les fontes blanches ; elles contiennent ordinairement une proportion de carbone à peu près égale à celle que renferment les fontes primitives ; le carbone est entièrement ou presque entièrement combiné avec le fer. Ces fontes contiennent encore une proportion très-appréciable de tous les corps étrangers dont la présence a rendu nécessaire de purifier les fontes avant de les soumettre au puddlage. Le silicium et le manganèse sont ceux qui sont éliminés le plus facilement ; le carbone, le soufre, le phosphore et l'arsenic restent en grande partie dans les fontes finées ou mazées.

Actions du chlore et du brome sur les fontes.—Ces deux métalloïdes attaquent assez rapidement les fontes. Les actions sont assez complexes et doivent être étudiées avec attention. Celle du brome seule est de nature à être utilisée dans les analyses, tandis que celle du chlore ne peut conduire à des résultats convenables.

Action du chlore. — Nous supposons la fonte en petits fragments. On la met dans une fiole avec de l'eau de chlore. Les métaux se dissolvent d'abord assez rapidement, en passant à l'état de

chlorures. C'est là une réaction très-simple, dont l'activité dépend principalement de la grosseur des fragments et du degré de concentration de la dissolution du chlore. Le soufre, le phosphore, l'arsenic, le silicium sont également attaqués, mais ne peuvent produire des chlorures au contact de l'eau; ils passent à l'état d'acides sulfurique, phosphorique, etc., en déterminant la formation d'une proportion correspondante d'acide chlorhydrique. Ces acides divers prennent naissance en même temps que les chlorures métalliques.

La dissolution devient notablement acide avant que les métaux soient entièrement dissous par l'action directe du chlore, et dès lors les métaux se dissolvent par suite de réactions plus complexes: chloruration directe, décomposition de l'eau par l'influence des acides formés. La décomposition de l'eau donne naissance à de l'hydrogène, et à des combinaisons diverses formées par l'hydrogène avec les métalloïdes contenus dans la fonte. Le chlore étant en excès dans le liquide, l'hydrogène naissant et les divers composés hydrogénés ne peuvent pas se dégager à l'état gazeux, ou du moins les hydrogènes carbonés seuls peuvent échapper partiellement à l'action du chlore. La décomposition de l'eau n'est rendue apparente que par un très-faible dégagement de gaz, mais elle n'en a pas moins une influence notable sur le résultat définitif. Le carbone de la fonte n'est pas attaqué directement par le chlore, mais il passe en partie à l'état de combinaisons hydrogénées, probablement très-diverses; les unes restent dans la fiole, les autres se dégagent à l'état gazeux. On ne peut pas espérer de doser le carbone de la fonte en examinant la matière restée insoluble dans la dissolution de chlore.

On voit, d'après ces considérations, que le dégagement de gaz doit varier dans des limites assez étendues, avec l'impureté de la fonte mise en opération, avec le volume de la liqueur, avec la proportion de chlore contenu, mais que la *perte*[1] de carbone n'est pas du tout en relation avec la quantité de gaz qui parvient à traverser le liquide. Il y aurait encore très-probablement une perte très-grande de carbone, quand bien même on pourrait conduire l'expérience de telle manière qu'aucune bulle de gaz ne parvînt à la surface du liquide.

[1] Nous considérons comme carbone perdu toute la fraction du carbone de la fonte qui ne se sépare pas à l'état libre.

Action du brome. — L'action du brome en présence de l'eau présente la plus grande analogie avec celle du chlore. Il y a encore formation directe de bromures métalliques, production d'acides silicique, sulfurique, phosphorique, arsénique, bromhydrique, décomposition partielle de l'eau, dégagement d'hydrogène, et de composés hydrogénés divers, qui sont absorbés par le brome, soit en totalité, soit au moins en majeure partie. Il y a par conséquent une perte de carbone, dans le sens que nous avons indiqué dans la note de la page précédente.

Le brome étant liquide, et relativement peu soluble dans l'eau, il est possible de conduire l'expérience de telle manière que la fonte soit entièrement recouverte de brome et ne soit pas au contact de l'eau. Ce dernier liquide, surmontant le brome, modère les actions chimiques, en empêchant la température de s'élever trop rapidement; il dissout les bromures métalliques à mesure qu'ils sont produits; il décompose les bromures de soufre, de phosphore, d'arsenic et de silicium; mais l'eau ne touchant pas la fonte, il ne peut y avoir sur la fonte elle-même d'autres actions énergiques que celles exercées par le brome seul.

Le carbone, inattaquable par le brome, reste *probablement* en totalité à l'état libre. Nous disons probablement, parce qu'il n'est pas du tout démontré que le carbone combiné avec le fer, le manganèse, etc., soit rigoureusement inattaquable par le brome. De plus, le brome liquide dissout un peu d'eau, en sorte que la fonte n'est pas tout à fait soustraite à l'action d'un liquide acide; mais cette action est assurément bien plus faible que dans le cas d'une dissolution de chlore ou de brome.

Lorsqu'on attaque les fontes par le brome, dans le but de déterminer le carbone qu'elles contiennent, on observe toujours un dégagement de gaz en bulles très-petites. Ces bulles sont appréciables alors même que les fragments de fonte sont entièrement recouverts par le brome, depuis le commencement jusqu'à la fin de l'expérience.

Action de l'acide chlorhydrique gazeux. — On a fait diverses tentatives pour appliquer à la recherche du graphite et du silicium dans les fontes l'action de l'acide chlorhydrique, soit seul, soit mélangé avec de l'air atmosphérique. Il nous paraît difficile d'arriver à des résultats analytiques un peu exacts; il importe ce-

pendant d'examiner quelles actions chimiques l'acide peut exercer dans les deux cas.

Nous supposons que la fonte soit pulvérisée, ou du moins amenée à l'état de sable. Elle est placée dans une nacelle en platine, dans un tube de platine. Par l'une des extrémités du tube, on peut faire arriver, séparément ou simultanément, des courants gazeux, d'acide chlorhydrique, d'hydrogène ou d'air atmosphérique. A l'autre extrémité on adapte une allonge recourbée qui vient plonger dans un flacon tubulé contenant de l'eau ; le bec de l'allonge est à une petite distance au-dessus du liquide.

Acide chlorhydrique et hydrogène. — On expulse l'air de l'appareil par l'hydrogène ; on chauffe progressivement au rouge ; on fait passer dans le tube de platine un courant d'acide chlorhydrique pur et parfaitement desséché[1]. La fonte est attaquée très-rapidement ; le fer, le manganèse et les autres métaux se volatilisent à l'état de chlorures ; l'hydrogène correspondant se dégage, en partie à l'état libre, en partie à l'état de combinaisons avec le soufre, le phosphore, l'arsenic, le carbone et le silicium. Il ne reste dans la nacelle que le graphite de la fonte ; on le trouve en petites paillettes assez nettes quand on retire la nacelle du tube après refroidissement dans l'hydrogène.

Les diverses réactions ne sont pas toutes également nettes. Le soufre, le phosphore, l'arsenic sont bien complétement expulsés de la nacelle, en combinaison avec l'hydrogène ; les métaux libres ou combinés avec ces trois métalloïdes passent très-facilement, et en totalité, à l'état de chlorures volatils, ou du moins entraînés hors de la nacelle par le courant gazeux. L'acide chlorhydrique est certainement sans action sur le graphite. Il est, au contraire, assez difficile de se rendre compte de l'action exercée par l'acide sur les siliciures et sur les carbures métalliques. Peut-être se forme-t-il du chlorure de silicium ; une partie du carbone combinée avec les métaux échappe probablement à l'action de l'hydrogène, et reste dans la nacelle avec le graphite.

En outre, l'action de l'acide sur les siliciures et sur les carbures est un peu lente, et n'est pas toujours complète. En incinérant le

[1] On obtient l'acide gazeux tout à fait sec, et privé de tout corps oxydant, en le faisant passer dans un tube de porcelaine contenant des fragments de charbon de bois et chauffé au rouge.

graphite, on obtient quelquefois un résidu coloré, contenant de la silice et de l'oxyde de fer, alors même qu'on a fait agir l'acide chlorhydrique pendant un temps assez long, à partir du moment où les vapeurs de chlorure de fer ont cessé d'être visibles dans le tube.

Acide chlorhydrique. — Air atmosphérique. — L'expérience étant préparée comme nous venons de l'indiquer, on fait arriver dans le tube de platine un courant d'acide chlorhydrique gazeux, desséché simplement par son passage sur du chlorure de calcium, et en même temps un courant d'air atmosphérique. On fait agir ces deux gaz au rouge jusqu'à ce qu'on ne voie plus se former dans le tube des vapeurs de chlorures métalliques; on laisse alors refroidir. On ne trouve dans la nacelle que de la silice parfaitement blanche.

Les réactions doivent varier avec les proportions relatives d'air et d'acide. Lorsque l'air atmosphérique est en excès suffisant, on peut admettre que tous les corps contenus dans la fonte sont brûlés par l'oxygène; l'acide chlorhydrique agit seulement sur les oxydes métalliques et produit des chlorures à mesure que ces oxydes prennent naissance. Les chlorures sont volatilisés au rouge ou bien entraînés par le courant gazeux. Dans ce cas, le silicium doit passer en totalité à l'état de silice, mais il n'est pas du tout certain que toute la silice reste dans la nacelle; il est probable, au contraire, qu'une partie se trouve entraînée à une certaine distance par les gaz et par les vapeurs des chlorures métalliques.

Le poids de la silice restée dans la nacelle ne peut pas donner un dosage exact du silicium contenu dans la fonte.

La perte de silice est certainement très-forte lorsque l'air n'est pas en quantité suffisante pour brûler tous les corps. Dans ce cas, en effet, l'acide chlorhydrique agit seul sur une partie de la fonte, décompose une fraction plus ou moins notable des siliciures métalliques, en produisant des composés volatils du silicium.

On arrive assez bien, par quelques tâtonnements, à régler la proportion de l'air et de l'acide de telle manière que la totalité du silicium soit oxydée. Il n'y a plus alors, pour le poids de la silice contenue dans la nacelle, que l'incertitude dont nous avons parlé tout à l'heure, et qui résulte de l'entraînement partiel de la silice.

EXEMPLES DE COMPOSITION DES FONTES.

FONTES BLANCHES LAMELLEUSES.

	La nouvelle.	Lohe.	Suède.	Vordernberg.
Fer	88,54	89,99	91,00	93,10
Manganèse	4,30	4,35	4,60	2,10
Silicium	0,56	0,51	0,50	0,20
Carbone combiné	6,50	5,05	3,90	4,50
Graphite	0,10	»	»	»
Cuivre	»	0,10	»	0,10
Phosphore, arsenic	traces.	»	»	»
Soufre	»	»	»	traces.
	100,00	100,00	100,00	100,00

Fonte de la Nouvelle. — L'usine est établie dans le département de l'Aude. On y traite au charbon de bois des hématites provenant des Pyrénées-Orientales et contenant beaucoup de manganèse. La fonte soumise à l'analyse ne représente pas exactement la qualité moyenne que peut livrer l'usine, car elle a été prise très-peu de jours après la mise en feu du haut fourneau. Elle est blanche, à grandes lames miroitantes; mais la texture cristalline n'est pas aussi nette que celle des trois autres fontes.

Fonte de Lohe. — Elle est produite au charbon de bois avec les fers spathiques du *Stahlberg* (pays de Siegen). Les minerais contiennent beaucoup de carbonate de manganèse, et des mouches très-nombreuses de cuivre pyriteux. Il convient de faire remarquer que la fonte contient une proportion appréciable de cuivre, et qu'elle ne renferme pas trace de soufre.

Fonte de Suède. — L'échantillon analysé provient de l'usine de *Lekebergslag*, dans laquelle on traite des minerais oxydulés manganésifères, notablement quartzeux. La fonte est aussi chargée de manganèse que celles produites par le traitement des hématites et des minerais spathiques. Elle donne des fers à aciers supérieurs à ceux qu'on fabrique avec les fontes de Siegen.

Fonte de Vordernberg (Styrie). — Elle provient du traitement au charbon de bois des minerais spathiques d'*Eisenerz*, qui contiennent relativement peu de manganèse, et qui renferment des mouches assez nombreuses de pyrite de fer et de cuivre pyriteux.

FONTES BLANCHES GRENUES ET FIBREUSES.

	Eurville.	Algérie.	Asturies.	Trubis.
Fer	94,05	83,10	82,65	89,70
Silicium	1,25	1,60	11,60	5,55
Soufre	traces.	2,50	2,25	1,20
Phosphore	0,75	0,60	1,50	0,80
Arsenic	0,15	10,00	0,75	0,65
Carbone combiné	3,60	2,20	1,25	2,10
Graphite	0,20	»	»	»
	100,00	100,00	100,00	100,00

Fonte de l'usine d'Eurville (Haute-Marne). — Elle provient des minerais oolithiques de la Haute-Marne. Ils sont traités au charbon de bois, et donnent, suivant l'allure du fourneau, des fontes blanches ou des fontes grises. Ces fontes sont phosphoreuses; elles contiennent moins de carbone que les fontes blanches lamelleuses manganésifères.

Fonte algérienne. — L'échantillon analysé provient d'un vieux boulet rapporté d'Algérie. La fonte est blanche, fibreuse, extrêmement cassante, remarquable seulement par l'énorme proportion d'arsenic qu'elle renferme.

Fonte de l'usine de Miérès (Asturies). — Elle est produite avec des minerais hydratés, très-impurs, contenant des silicates, des phosphates, des arséniates, et du sulfate de baryte. Elle est blanche, très-cassante, inaltérable à l'air, à peine attaquable par les acides.

Fonte de l'usine de Trubia (Asturies). — Cette fonte est blanche, grenue, très-cassante. Elle donne du fer de qualité très-médiocre. Le déchet au puddlage dépasse 20 pour 100. Elle provient de minerais hydratés analogues à ceux qui sont traités à l'usine de *Miérès*. Dans les deux usines, le combustible employé est le coke.

FONTES GRISES ET FONTES NOIRES DE PREMIÈRE FUSION.

	(1)	(2)	(3)	(4)	(5)	(6)
Fer	94,61...	95,52...	94,54...	93,36...	93,17...	94,34
Silicium	0,47...	0,24...	0,47...	0,84...	0,94...	0,46
Phosphore	0,28...	0,42...	0,20...	0,16...	0,16...	0,15
Graphite	4,00...	3,50...	3,60...	4,80...	5,30...	4,02
Carbone combiné	0,64...	0,32...	1,19...	0,84...	0,43...	1,03
	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00

Toutes ces fontes ont été obtenues à l'usine de *Saint-Gervais*, dans laquelle on cherche à produire des fontes très-résistantes, destinées à la fabrication des canons. Elles proviennent de minerais hydratés traités au charbon de bois. Elles renferment des traces de soufre et ne contiennent pas du tout d'arsenic. Elles sont grises, à grains légèrement écailleux, très-serrés. A la cassure, on distingue des paillettes nombreuses de graphite.

Nous avons choisi ces exemples de fontes produites dans la même usine, au lieu de donner la composition des fontes provenant d'usines différentes, afin de montrer dans quelles limites

peuvent varier les proportions de carbone combiné et de graphite, dans des fontes qui sont obtenues des mêmes minerais, et qui sont produites pour un usage spécial. Nous devons principalement faire observer combien peu de carbone combiné contiennent les fontes n° 2 et n° 5; elles ne sont pas considérées comme étant inférieures pour la résistance aux fontes n° 3 et n° 6, qui renferment cependant beaucoup plus de carbone.

Dans les échantillons très-nombreux de fontes grises que nous avons analysés, nous avons obtenu très-fréquemment des proportions aussi faibles de carbone combiné. Ces résultats nous paraissent démontrer que les fontes ne doivent pas leurs propriétés à la combinaison stable du carbone avec le fer.

FONTES GRISES DE SECONDE FUSION.

Fontes de Saint-Gervais.

Fer	95,49	95,46	94,84	95,01
Silicium	0,24	0,28	0,52	0,42
Phosphore	0,12	0,16	0,17	0,22
Graphite	3,50	3,90	3,70	3,90
Carbone combiné	0,35	0,20	0,77	0,45
	100,00	100,00	100,00	100,00

Les quatre échantillons dont nous reproduisons l'analyse proviennent de la fusion au réverbère des fontes de Saint-Gervais. Ces fontes ont été obtenues à des époques très-différentes, et cependant leur composition présente des variations très-faibles, qui pourraient être attribuées à des erreurs commises dans les dosages. Elles contiennent toutes une proportion extrêmement faible de carbone combiné.

FINE MÉTAL.

	(1)	(2)	(3)	(4)
Fer	97,45	98,26	96,80	96,95
Silicium	0,50	0,20	0,75	0,80
Soufre	0,20	0,25	0,35	0,45
Phosphore	0,15	0,17	0,25	0,10
Arsenic	»	traces.	0,35	0,40
Carbone	1,70	1,12	1,50	1,30
	100,00	100,00	100,00	100,00

(1), (2) *Fontes finées de l'usine de Firmy* (Loire). — Elles sont blanches et très-dures. Elles proviennent de fontes assez cassantes, contenant plus de 4 pour 100 de silicium et environ

3 pour 100 de carbone. La proportion de soufre et de phosphore est à peu près la même dans les fontes finées et dans les fontes primitives.

(3), (4) *Fontes finées de l'usine de Tamaris* (près d'Alais). — Elles proviennent de fontes très-impures, contenant de 3 à 4 pour 100 de silicium, et plus de 1 pour 100 de soufre. L'opération a notablement purifié ces fontes, et leur a enlevé la majeure partie du silicium et environ la moitié du soufre. Les proportions d'arsenic et de phosphore sont à peu près les mêmes dans les fontes finées et dans les fontes soumises à l'opération.

Observation. — Dans les exemples numériques que nous venons de citer, nous n'avons écrit aucun nombre pour l'azote, pour le titane, pour le tungstène, pour les métaux terreux et alcalins terreux.

Les fontes contiennent certainement un peu d'azote, de même que les fers et les aciers; mais il est à peu près impossible d'évaluer la proportion de ce métalloïde, souvent même de constater sa présence. De plus, dans les cas où l'analyse fait reconnaître la présence de l'azote, on ne peut pas distinguer à quel état chimique il se trouve dans la fonte.

Le titane, le chrome, le vanadium et le tungstène se trouvent rarement en quantité notable, et leur recherche ne doit être faite que dans des cas tout particuliers.

Les fontes contiennent probablement toutes des traces, peut-être même des quantités appréciables, d'aluminium, de calcium, de magnésium et de métaux alcalins. Les procédés analytiques ne sont pas encore arrivés à un degré de perfection tel qu'on puisse constater avec certitude la présence de ces métaux.

Analyse. — L'analyse complète d'un échantillon de fonte est toujours très-longue et difficile. On n'obtient que des nombres approximatifs, souvent même des résultats très-incertains, pour la plupart des corps étrangers qui peuvent être contenus. Il est, du reste, très-rarement utile de faire l'analyse à un point de vue général. Dans la plupart des cas, l'examen des fontes au laboratoire doit répondre seulement à des questions déterminées. Il s'agit presque toujours de reconnaître si les fontes contiennent une proportion notable de soufre, d'arsenic, de phosphore, de silicium, de manganèse, etc..., et d'évaluer approximativement

ceux de ces différents corps qui existent en quantité un peu notable.

L'analyse d'une fonte comprend un très-grand nombre d'opérations. On cherche successivement, et sur des portions différentes de la fonte, le carbone et le graphite, le silicium, l'aluminium, le titane, le tungstène, le manganèse, le soufre, le phosphore et l'arsenic; il est même quelquefois utile de chercher le cuivre, le chrome, les métaux alcalins terreux. Les détails que nous avons donnés pour l'analyse des fers météoriques nous permettront d'abréger beaucoup l'exposé des nombreuses opérations qu'exige l'analyse complète d'une fonte. Il nous paraît inutile de parler de la recherche du chrome, du calcium, du magnésium. Nous insisterons spécialement sur la détermination du carbone combiné, du graphite, du silicium, de l'aluminium; nous indiquerons en peu de mots la marche qu'il convient de suivre pour reconnaître et pour évaluer le titane, le tungstène, le cuivre, le manganèse, le soufre, le phosphore et l'arsenic.

Carbone combiné. — Graphite. — On arrive à la détermination du graphite et du carbone combiné avec les métaux par deux séries d'opérations. Dans l'une on dose le graphite; dans l'autre on évalue la totalité du carbone que renferme la fonte. La comparaison des deux nombres obtenus permet de calculer, par différence, la proportion du carbone combiné.

Détermination du graphite. — La fonte doit être réduite en gros sable ou en fragments de petites dimensions. On opère sur un poids plus ou moins fort, suivant la nature de la fonte. Pour les fontes blanches, il faut prendre de 8 à 10 grammes, tandis que pour les fontes noires et grises la détermination du graphite est suffisamment exacte lorsqu'elle est faite sur 3 ou 4 grammes.

On attaque la fonte par l'acide chlorhydrique un peu étendu, en faisant chauffer à 50 ou 60 degrés. La matière indissoute contient la totalité du graphite de la fonte, une certaine proportion de silice gélatineuse, et très-souvent une petite quantité de carbures d'hydrogène liquides ou solides, et diversement colorés, formés par l'action de l'acide chlorhydrique sur les carbures de la fonte.

Lorsque l'attaque paraît terminée, on étend de beaucoup d'eau; on attend que la matière insoluble soit parfaitement rassemblée;

on décante la majeure partie de la liqueur, et on fait passer la matière insoluble sur un très-petit filtre, pesé d'avance. On lave d'abord avec de l'eau bouillante acidulée par l'acide chlorhydrique; on achève le lavage avec de l'eau pure. On fait sécher à 100 degrés, et on pèse.

L'augmentation de poids P du filtre comprend des corps divers, dont un seul, le graphite, doit être dosé. Ces corps sont : le graphite, la silice hydratée, des combinaisons de carbone et d'hydrogène qui n'ont pas été volatilisées à la température de 100 degrés. On sépare le mieux possible la matière du papier; on pèse la partie qu'on parvient à détacher; soit P′ son poids. On évalue le graphite contenu dans cette fraction de poids P′; on calcule ensuite la proportion de graphite qui aurait été obtenue si on avait pu opérer sur le poids tout entier P.

La matière, séparée du filtre, est placée dans un petit creuset de platine taré ou pesé très-exactement; on chauffe au rouge vif pendant quelques minutes, en prenant les précautions nécessaires pour que l'air ne puisse pas pénétrer dans le creuset pendant la calcination et pendant le refroidissement. On pèse le creuset dès qu'il est refroidi; il ne contient plus que le graphite et la silice anhydre. Après la pesée on chauffe, le creuset ouvert, sous le moufle, jusqu'à ce que le graphite soit entièrement brûlé; on pèse la silice qui reste seule dans le creuset. La différence entre les deux poids, silice et graphite, silice seule, donne le graphite. Il faut ensuite multiplier le nombre obtenu par le rapport $\frac{P}{P'}$ pour avoir le graphite contenu dans la fonte mise en expérience.

Observations. — On se trouve quelquefois en présence d'une difficulté assez grande : les matières indissoutes par l'acide chlorhydrique adhèrent au papier; on ne parvient à en séparer qu'une fraction insignifiante. Il faut alors brûler le filtre, peser la silice, qui est le seul produit fixe de l'incinération, et considérer la différence de poids comme se rapportant seulement au graphite. En opérant ainsi, on commet une erreur dont on ne peut pas évaluer l'importance; on compte comme graphite l'eau de la silice et les combinaisons hydrogénées du carbone.

Il est vrai que, dans les cas où il est impossible de détacher du filtre la majeure partie de la matière indissoute par l'acide chlorhydrique, cette matière est en quantité très-petite. L'erreur com-

mise dans l'évaluation du graphite, très-grande si on la rapporte au graphite lui-même, perd un peu de son importance quand on la compare à la fonte; mais cette erreur commise pour le graphite est reportée sur le carbone combiné, et on n'obtient avec une approximation suffisante ni le carbone des carbures ni le graphite.

Lorsque la difficulté dont nous venons de parler se présente dans l'analyse d'une fonte, on peut chercher à la tourner en opérant d'une manière un peu différente. On commence par faire un certain nombre de filtres, égaux en poids, avec des feuilles de papier présentant la même épaisseur et le même grain. On calcine plusieurs de ces filtres dans un creuset de platine, à l'abri du contact de l'air; on pèse le charbon qui provient de la décomposition du papier. En s'attachant à conduire toutes les calcinations rigoureusement de la même manière, on arrive, après quelques tâtonnements, à obtenir des poids sensiblement égaux pour tous les filtres de même poids.

Lorsqu'on est arrivé à ce résultat, on entreprend le dosage du graphite dans la fonte, en commençant les opérations tout à fait comme nous l'avons indiqué. On attaque la fonte par l'acide chlorhydrique; on reçoit la matière insoluble sur un filtre égal à ceux sur lesquels on a déjà expérimenté par calcination. Après avoir lavé le filtre, séché à 100 degrés, on calcine au rouge dans un creuset de platine taré, à l'abri de l'air. On pèse après refroidissement. L'augmentation de poids du creuset est due:

1° A la silice anhydre;

2° Au graphite de la fonte;

3° Au charbon qui provient de la décomposition du filtre lui-même.

Le poids du charbon du filtre est connu avec assez d'exactitude par les expériences préliminaires. On peut donc évaluer à peu près rigoureusement la somme des poids de la silice anhydre et du graphite. On brûle ensuite le graphite et le charbon; on pèse la silice, et on peut déterminer le graphite, par différence, avec une approximation suffisante.

On doit toujours adopter cette marche, lorsqu'on parvient à se procurer du papier à filtre d'une grande homogénéité; mais il faut, lorsqu'on fait des analyses de fontes à des intervalles un peu longs, répéter pour chacune de ces analyses les expériences de calcination des filtres. Nous conseillons aux ingé-

nieurs qui se livrent à l'étude analytique des fontes de ne pas reculer devant la longueur de ces expériences préliminaires. Alors même qu'après avoir attaqué les fontes par l'acide chlorhydrique on pourrait détacher du filtre la majeure partie du résidu, il y a un grand avantage à opérer sur la totalité de la matière en la calcinant avec le filtre lui-même.

Les erreurs commises pour l'évaluation du graphite sont bien moindres que dans le cas où on opère la calcination seulement sur la fraction du résidu qu'on parvient à détacher du papier. En effet, la matière insoluble dans l'acide chlorhydrique n'est pas du tout homogène; la silice hydratée, le graphite, les carbures d'hydrogène, n'adhèrent pas également au papier; la fraction de la matière que l'on calcine n'a pas la même composition que la matière adhérente au papier. C'est cependant en admettant son homogénéité qu'on doit faire le calcul du graphite contenu dans la fonte. Il y a donc un avantage évident à calciner la totalité de la matière; mais, pour que cela soit possible, il faut qu'on soit certain, à quelques milligrammes près, du poids du charbon que laisse le filtre par calcination.

Détermination du carbone total. — On éprouve des difficultés plus grandes encore à déterminer la totalité du carbone contenu dans la fonte. On a proposé plusieurs procédés, qui tous laissent beaucoup à désirer sous le rapport de l'exactitude. Nous discuterons ceux de ces procédés qui nous paraissent pouvoir conduire à des résultats approchés. Les diverses méthodes se rattachent à deux types principaux. Dans les unes, on cherche à dissoudre tous les métaux et à laisser insoluble la totalité du carbone, mélangé seulement avec de la silice. Dans les autres, on brûle tous les corps contenus dans la fonte, en employant des agents d'oxydation assez énergiques pour faire passer tout le carbone à l'état d'acide carbonique; on recueille et on pèse l'acide carbonique, comme on le fait dans les analyses organiques.

Méthodes du premier type.

On parvient à dissoudre tous les métaux, sans attaquer sensiblement le carbone, en faisant agir sur la fonte l'eau de chlore, le brome en présence de l'eau, le chlorure de cuivre ou l'azotate d'oxydule de mercure.

Eau de chlore. — On place 3 ou 4 grammes de fonte, réduite en gros sable, dans une fiole de grande dimension, contenant

au moins deux litres d'eau de chlore; la fonte s'attaque avec une certaine rapidité; cependant les métaux ne sont entièrement dissous qu'au bout de plusieurs jours. Lorsque l'action est terminée (on le reconnaît à la légèreté de toutes les matières indissoutes qui restent dans la fiole), on décante le liquide, on le remplace par un peu d'eau, et on chauffe doucement pour expulser le chlore. On fait passer la matière indissoute sur un filtre très-petit, pesé d'avance; on lave à l'eau bouillante, on sèche à 100 degrés, et on procède comme nous l'avons indiqué pour le graphite. Nous rappellerons brièvement les trois procédés.

1° Après avoir séché à 100 degrés, on pèse le filtre; on sépare le plus possible de la matière; on pèse cette fraction détachée du papier; on la calcine dans un creuset de platine, à l'abri du contact de l'air; on pèse de nouveau.

En tenant compte du poids du creuset, on obtient la somme des poids de la silice anhydre et du carbone.

On brûle le carbone, on pèse la silice, et on évalue le carbone par différence. On calcule ensuite le carbone en comparant le poids total des matières (silice hydratée et carbone) reçues sur le filtre, et le poids de la fraction sur laquelle on a fait la calcination. On n'obtient pas ainsi un nombre exact; la matière reçue sur le filtre n'est pas homogène; le graphite se détache du papier bien plus complétement que la silice et que le carbone provenant de la décomposition des carbures métalliques; souvent même on ne parvient à détacher du papier qu'une fraction très-minime de la matière insoluble dans l'eau de chlore.

2° Après avoir pesé le filtre séché à 100 degrés, on brûle le papier et le carbone; on pèse la silice; on calcule le carbone par différence, en négligeant l'eau d'hydratation de la silice.

On commet ainsi une erreur assez forte, car on porte au compte du carbone l'eau de la silice et la partie de la silice elle-même qui est entraînée par les gaz et par les vapeurs d'eau, dans la combustion du papier et du carbone.

3° Après avoir déterminé préalablement le poids de charbon que doit laisser le filtre par calcination, on place le filtre, avec les matières y contenues, dans un creuset de platine; on chauffe au rouge à l'abri du contact de l'air; on pèse le mélange de silice anhydre, de carbone de la fonte, de charbon du filtre; on brûle le carbone et le charbon, et on pèse la silice.

On peut alors calculer assez exactement le carbone qui provient de la fonte.

Abstraction faite des difficultés et des causes d'erreurs que présente la pesée du carbone, on ne peut pas considérer le nombre obtenu comme exact, car l'action de l'eau de chlore sur la fonte fait perdre très-probablement une partie du carbone combiné avec les métaux (voir p. 511). La perte du carbone est variable avec l'impureté des fontes, et elle est due principalement aux acides que renferme la liqueur après un certain temps. On peut diminuer l'erreur, mais non pas l'annuler, en renouvelant très-fréquemment l'eau de chlore; en agissant ainsi, on ne fait que diminuer le degré d'acidité de la liqueur, on n'évite jamais complétement le dégagement d'hydrogène; on doit toujours craindre la formation de combinaisons hydrogénées du carbone.

Brome. — Ainsi que nous l'avons exposé précédemment, le brome, agissant en présence de l'eau, attaque aisément la fonte et laisse insoluble à peu près la totalité du carbone, mélangé seulement de silice hydratée ; l'action du brome doit être préférée à celle du chlore dans les analyses ; elle fait perdre certainement moins de carbone ; à côté de cet avantage, le brome présente un inconvénient : l'opération est difficile à conduire.

On introduit dans une grande cornue de verre de 4 à 5 grammes de fonte en morceaux, de l'eau, et le volume de brome nécessaire pour que les morceaux de fonte soient entièrement recouverts par ce liquide. On laisse le brome agir à la température ordinaire, en agitant très-doucement, de telle manière que la fonte ne soit à aucun moment en contact avec l'eau.

Il faut ordinairement de vingt-quatre à trente-six heures pour que les métaux soient entièrement dissous : du reste, il est assez difficile de reconnaître, dans un liquide aussi fortement coloré, le moment auquel l'attaque est terminée; il est prudent de laisser le brome agir pendant au moins deux jours. On décante la dissolution des bromures, et on lave à plusieurs reprises, par décantations, le brome et les matières solides qui se trouvent dans la cornue. Lorsque le lavage est terminé, on chauffe doucement la cornue pour volatiliser à peu près tout le brome; on peut ainsi recueillir la majeure partie du réactif employé en excès. On achève d'enlever le brome avec de l'éther; on fait ensuite passer la silice et le carbone sur un filtre pesé, on lave quelques instants

avec de l'eau pure ; on fait sécher à 100 degrés ; on procède enfin à l'évaluation du carbone, comme nous l'avons indiqué précédemment.

En opérant successivement sur la même fonte avec le brome et avec l'eau de chlore, on obtient en général une proportion de carbone un peu plus forte lorsqu'on emploie le brome : le nombre obtenu est cependant encore un peu incertain, et on trouve presque toujours des nombres un peu différents lorsqu'on répète plusieurs fois l'expérience.

Chlorure de cuivre. — L'emploi du chlorure de cuivre pour séparer la totalité du carbone a été conseillé par plusieurs chimistes : on n'obtient cependant pas avec ce réactif des résultats aussi approchés que ceux donnés par le brome.

La fonte, réduite en sable, est placée dans une grande fiole contenant une dissolution un peu concentrée de chlorure de cuivre, exactement neutre ; on chauffe à 30 degrés environ ; l'action commence immédiatement, mais elle n'est terminée qu'au bout de vingt-quatre heures, quelquefois même au bout de quarante-huit heures, lorsque les grains de fonte sont un peu gros.

Les réactions sont assez complexes : le chlorure de cuivre agit comme chlorurant assez énergique sur les métaux, fer, manganèse, etc., libres ou combinés avec les métalloïdes, avec production de chlorures métalliques, qui se dissolvent, et de chlorure de cuivre Cu^2Cl, qui se dépose.

On remarque bien, dans les premières heures de l'opération, la précipitation du cuivre à l'état métallique ; mais ce métal disparaît progressivement en décomposant lui-même le chlorure de cuivre, et en donnant lieu à une quantité correspondante du composé insoluble Cu^2Cl. La chloruration des métaux produit la séparation des métalloïdes qui leur sont combinés, en sorte que le graphite, le carbone, le silicium, le soufre, le phosphore, l'arsenic se trouveraient en totalité à l'état libre, s'il y avait seulement décomposition du chlorure de cuivre par les métaux de la fonte. Parallèlement à cette action, qui est dominante en raison de l'énorme excès de chlorure de cuivre, il y a toujours décomposition lente de l'eau : elle est mise en évidence par le dégagement de petites bulles de gaz, qui a lieu depuis le commencement jusqu'à la fin des réactions.

L'oxygène de l'eau ne se porte pas seulement sur les métaux,

car il se produit toujours de la silice, des acides phosphorique et arsénique. L'hydrogène de l'eau se dégage en partie à l'état gazeux ; une autre partie se combine avec les métalloïdes. Les composés hydrogénés sont détruits en grande partie par le chlorure de cuivre ; une faible partie seulement peut gagner la surface du liquide et se dégager à l'état de gaz avec l'hydrogène libre. De tous les composés hydrogénés, ceux qui résistent le mieux à l'action du chlorure de cuivre sont ceux qui sont formés par le carbone.

Il y a donc nécessairement perte appréciable de carbone, et cette perte provient exclusivement de la décomposition de l'eau.

L'hydrogène sulfuré est entièrement et rapidement décomposé par le chlorure de cuivre, avec production de sulfure de cuivre : ce sulfure est lui-même attaqué lentement par le chlorure avec dépôt de soufre.

On doit donc retrouver, à la fin de toutes les réactions, la majeure partie du soufre de la fonte, séparée à l'état libre, avec le graphite et avec une partie du carbone des carbures métalliques.

Les hydrogènes phosphoré et arsénié ne sont que partiellement décomposés par le chlorure de cuivre, avec séparation de phosphore et d'arsenic.

Ces deux métalloïdes, et surtout le phosphore, ne restent pas, comme le soufre, à l'état de liberté, ils passent de nouveau dans des combinaisons avec l'oxygène et avec l'hydrogène de l'eau. L'arsenic cependant a des affinités moins énergiques que celles du phosphore pour l'oxygène et pour l'hydrogène, et peut-être en reste-t-il une faible portion avec les matières insolubles à la fin de l'opération. Quant au silicium, les expériences qui ont été faites jusqu'à présent ne sont pas suffisantes ; on ne peut affirmer qu'il passe en totalité à l'état d'acide silicique ; peut-être se forme-t-il un peu d'hydrogène silicé, peut-être reste-t-il également un peu de silicium libre avec les matières insolubles.

De toutes ces réactions complexes, encore mal étudiées, il résulte que l'attaque complète de la fonte donne lieu à un dépôt assez abondant, qui contient : le graphite ; une partie seulement du carbone des carbures de la fonte ; la majeure partie du soufre, peut-être un peu de silicium et d'arsenic ; de la silice ; des phosphates et des arséniates des divers métaux, du chlorure de cuivre Cu^2Cl.

Lorsque l'attaque de la fonte paraît être terminée, on décante la liqueur ; on lave par décantations la matière insoluble, d'abord avec de l'eau, ensuite avec de l'eau acidulée par l'acide chlorhydrique, enfin avec de l'eau pure. La matière insoluble ne contient plus alors que le graphite, le carbone, la silice, le soufre, un peu de silicium et d'arsenic. On reçoit cette matière sur un filtre pesé, pour lequel on a déterminé préalablement le poids du charbon que le papier doit laisser par calcination. On chauffe le filtre et la matière qu'il contient, au rouge, dans un creuset de porcelaine taré ou pesé avec exactitude.

La calcination doit être faite à l'abri du contact de l'air. On pèse après refroidissement ; du nombre obtenu on retranche le poids du creuset et le poids du charbon produit par la décomposition du papier : la différence se rapporte à la silice anhydre, au graphite, et au carbone de la fonte. On peut admettre que pendant la calcination le soufre et l'arsenic sont entièrement volatilisés ; il est probable que le soufre fait perdre une petite quantité de carbone ; mais cette perte est incomparablement plus faible que celle qui a lieu pendant l'attaque de la fonte par le chlorure de cuivre ; on peut la considérer comme négligeable.

Il est impossible de reconnaître ce que devient le silicium pendant la calcination ; il n'y a pas à s'en préoccuper, car si la matière soumise à la calcination contient réellement du silicium, elle en renferme tellement peu qu'on peut négliger l'influence que son changement d'état peut avoir sur les pesées.

La matière calcinée est brûlée sous le moufle ; on pèse la silice anhydre, et, en comparant les diverses pesées, on calcule, par différence, le graphite et le carbone de la fonte.

L'emploi du chlorure de cuivre pour la détermination du carbone total est peu commode, et ne donne pas un résultat exact ; la perte de carbone est très-variable avec le degré de concentration de la liqueur saline, avec la température, avec la dimension des fragments de fonte. En répétant l'expérience sur la même fonte, on arrive presque toujours à des résultats notablement différents. Sous le rapport de l'irrégularité des résultats et du degré d'approximation qu'on peut obtenir, le chlorure de cuivre n'est pas supérieur à l'eau de chlore ; il est inférieur au brome.

Azotate d'oxydule de mercure. — L'action de l'azotate d'oxydule de mercure sur les fontes diffère notablement de celle du chlo-

rure de cuivre : elle est plus nette, en ce sens que les pertes du carbone sont probablement très-faibles; mais elle présente des difficultés d'application telles qu'on doit renoncer à l'emploi de ce réactif pour la détermination du carbone.

On opère sur un poids de fonte assez faible, sur 3 grammes au plus. La fonte, réduite en sable fin, est introduite dans une fiole de 4 litres, entièrement remplie d'une dissolution saturée d'azotate neutre d'oxydule de mercure; on laisse le sel agir pendant douze ou quize jours; on a l'attention d'agiter vivement, et de mettre de temps en temps dans la fiole une nouvelle quantité d'azotate cristallisé. On doit considérer les réactions comme terminées seulement lorsque tous les grains de fonte sont transformés en une matière noirâtre extrêmement légère.

On n'observe aucun dégagement gazeux, et on doit considérer comme très-probable qu'il n'y a pas décomposition de l'eau. Tous les corps contenus dans la fonte, à l'exception du carbone et du graphite, paraissent être brûlés par l'oxygène de l'oxydule de mercure. On voit le mercure métallique se réunir au fond du liquide en gouttelettes et en gouttes, dont le volume augmente jusqu'à ce que la fonte soit entièrement attaquée.

La matière insoluble est alors très-hétérogène. On distingue le mercure métallique en larges gouttes et en gouttelettes, en grains à peine visibles, de la silice et des sous-sels gélatineux qui adhèrent partiellement aux parois de la fiole, du graphite en paillettes et en grains, du carbone très-divisé et de couleur brune.

On décante le liquide, on le remplace par de l'eau, et on continue les lavages par décantations jusqu'à ce qu'on ait entièrement dissous la totalité de l'azotate de mercure dont les matières insolubles sont imprégnées. On lave ensuite, au moins deux fois, et toujours par décantation, avec de l'eau acidulée par l'acide chlorhydrique; on termine par des lavages à l'eau pure.

Dans ces décantations, les liqueurs deviennent très-lentement claires; on est forcé de faire passer toutes les liqueurs sur le filtre, sur lequel on doit recevoir les matières indissoutes, une fois que le lavage est terminé. Il faut, de plus, laver le filtre après chaque décantation. On a sur le filtre un poids considérable de mercure métallique; on cherche à le faire couler dans une capsule, en inclinant l'entonnoir; le mercure entraîne une partie du carbone et de la silice; on doit séparer ces matières

dans la capsule, faire sortir le mercure seulement, et faire passer de nouveau sur le filtre les matières entraînées par le mercure.

On fait sécher le filtre et les matières contenues; on calcine à l'abri du contact de l'air, dans un creuset de porcelaine; on prend le poids des matières fixes : carbone de la fonte; graphite; silice anhydre; charbon provenant du filtre. On doit avoir déterminé par des expériences préalables le poids de charbon que le papier du filtre a dû produire par calcination. On brûle le carbone, le graphite et le charbon; on pèse la silice, et, par différence, on calcule le carbone et le graphite.

Toutes ces opérations peuvent conduire à un résultat approché, peut-être même à un résultat plus exact que ceux donnés par les méthodes précédemment exposées, mais il faut beaucoup trop de soins et de temps pour qu'on puisse considérer comme praticable l'emploi de l'azotate d'oxydule de mercure. L'action du sel sur la fonte est très-lente, les nombreuses décantations pour lesquelles on doit faire passer le liquide sur un filtre exigent encore bien plus de temps. De plus, la matière organique du filtre est fortement altérée par le sel de mercure; il en résulte que le poids du charbon que le papier du filtre laisse après calcination diffère beaucoup du poids de charbon que donnerait le même filtre lavé seulement avec de l'eau ou avec de l'eau chargée d'acide chlorhydrique.

On ne peut obtenir avec une approximation suffisante le poids du charbon provenant du filtre, qu'au prix de nombreuses expériences préalables. Il faut calciner des filtres égaux et de même poids, après les avoir traités absolument comme doit l'être le filtre employé dans l'analyse. Ces expériences préliminaires sont extrêmement longues, et conduisent fréquemment à des nombres très-irréguliers pour le charbon des filtres.

Ces observations suffisent pour démontrer combien peu praticable est l'emploi du sel de mercure, bien que ce réactif soit peut-être le seul qui sépare probablement à l'état libre la totalité du carbone combiné avec les métaux dans les fontes.

Méthodes du second type.

On a proposé de brûler les fontes par le chromate de plomb seul ou mélangé avec du chlorate de potasse, par l'oxyde de cuivre, et par l'oxygène pur et sec. Dans toutes ces méthodes, il est indispensable que la fonte soit réduite en sable très-fin ou même en poudre presque impalpable. Il est impossible de remplir

cette condition pour un certain nombre de fontes, trop tenaces pour être pulvérisées dans un mortier d'acier, trop dures pour être limées sans qu'il y ait usure très-notable de la lime. Pour ces fontes, le seul procédé réellement applicable pour la détermination du carbone total est celui que nous avons indiqué précédemment, dans lequel on fait agir le brome en présence de l'eau.

Chromate de plomb et chlorate de potasse. — L'appareil employé est analogue à celui qui sert ordinairement pour le dosage du carbone dans les matières organiques. Il comprend :

1° Un tube en verre difficilement fusible, fermé par une extrémité, entouré d'un ruban de laiton, et placé sur une grille portative en tôle ;

2° Un tube en U, contenant du chlorure de calcium ;

3° Les tubes destinés à recueillir l'acide carbonique : un tube à cinq boules, contenant une dissolution concentrée de potasse ; deux tubes droits remplis de fragments de potasse.

Les diverses parties de l'appareil sont réunies par des bouts de tubes de verre, et par des tubes en caoutchouc ; l'appareil est terminé par un tube de verre de petit diamètre.

Au fond du tube, préalablement desséché, on met du chlorate de potasse, sur une longueur de $0^m,08$ à $0^m,10$; on introduit ensuite le mélange, aussi régulier que possible, de 2 grammes de fonte avec 50 grammes de chromate de plomb parfaitement desséché, et avec 4 grammes de chlorate de potasse sec, et enfin du chromate de plomb sur une longueur de $0^m,15$. On entoure le tube avec un ruban de laiton, et on monte l'appareil.

On chauffe d'abord le chlorate de potasse à l'extrémité du tube, de manière à produire un courant assez lent d'oxygène ; ce gaz chasse l'air contenu dans les différents tubes. On prend la tare ou le poids des tubes à potasse ; on les remet en place ; on peut alors commencer l'expérience.

On chauffe progressivement un peu au-dessus du rouge sombre, d'abord le chromate de plomb, ensuite le mélange de la fonte avec les réactifs oxydants, en conduisant le feu de telle manière que les gaz dégagés arrivent bulle à bulle dans la dissolution concentrée de potasse. Lorsque tout dégagement a cessé, on chauffe pendant quelques minutes le chlorate de potasse ; le courant d'oxygène fait passer dans les tubes à potasse l'acide carbonique que contiennent les diverses parties de l'ap-

pareil ; il peut même contribuer à brûler les parties de la fonte qui ont échappé à l'action oxydante du chromate de plomb.

On sépare les tubes à potasse, et on les porte sur la balance ; l'augmentation de poids est attribuée à l'acide carbonique produit par le carbone de la fonte ; on calcule le carbone total d'après le nombre obtenu.

L'expérience est très-simple, elle est terminée dans un temps très-court, mais elle ne donne pas un résultat exact. On doit considérer tout au plus comme une approximation le nombre calculé d'après l'augmentation de poids des tubes à potasse. Il y a en effet une cause d'erreur très-grave qu'il est impossible d'écarter. La fonte n'est jamais en poussière impalpable, souvent même elle est seulement à l'état de sable ; il n'y a pas mélange intime avec les réactifs oxydants : l'action de l'oxygène ne peut s'exercer qu'à la surface des grains de fonte. En outre, on doit conduire l'expérience un peu rapidement, parce que le verre est attaqué en très-peu de temps par les matières contenues ; on ne peut faire agir que pendant un petit nombre de minutes l'oxygène pur produit par la décomposition du chlorate. L'action de ce gaz, à la fin de l'expérience, est d'ailleurs très-limitée, car les matières sont en grande partie agglomérées, et l'oxygène ne peut pas atteindre tous les grains de fonte.

La combustion du carbone est nécessairement incomplète ; elle l'est plus ou moins suivant les dimensions des grains métalliques, suivant que le tube est fondu plus ou moins rapidement par les composés alcalins et plombeux.

Oxyde de cuivre et oxygène. — On ne peut pas employer l'oxyde de cuivre seul pour l'oxydation de la fonte, parce qu'il est impossible d'obtenir un mélange intime ; une partie du carbone échapperait toujours à l'action oxydante. On obtient des résultats très-réguliers, et probablement très-exacts, en faisant agir séparément l'oxygène pur et sec et l'oxyde de cuivre. Nous exposerons brièvement la disposition de l'appareil sans le représenter par un dessin : les détails que nous avons donnés dans notre premier volume suffiront pour faire comprendre la description.

Les parties principales de l'appareil sont les suivantes :

1° Un grand gazomètre à eau, contenant de l'oxygène pur, ou du moins aussi pur qu'il est possible de l'obtenir par la calci-

nation de l'oxyde de manganèse. Cet oxyde doit avoir été traité par l'acide azotique étendu, avant d'être soumis à la calcination.

2° Un flacon à trois tubulures, contenant de l'acide sulfurique concentré; il sert principalement à constater la rapidité avec laquelle le gaz est introduit dans les tubes.

3° Une série de tubes en U, ou de grands flacons à deux tubulures, contenant du chlorure de calcium et de la potasse. Ils sont placés là pour dessécher le gaz, et principalement pour arrêter la totalité de l'acide carbonique, que l'oxygène peut contenir en sortant du gazomètre. Comme la potasse en morceaux n'absorbe pas très-rapidement l'acide carbonique disséminé dans une proportion considérable d'oxygène, il est nécessaire que l'un des tubes contienne de la ponce imprégnée d'une dissolution très-concentrée de potasse.

4° Un tube en porcelaine, luté, disposé horizontalement dans un four à réverbère. C'est dans ce tube que se trouve la fonte; elle doit être réduite en sable très-fin, et placée dans une grande nacelle en platine. On opère ordinairement sur 2 grammes: il est essentiel que l'épaisseur de la fonte dans la nacelle soit très-faible, afin que l'oxygène puissse atteindre tous les grains.

5° Un tube en verre difficilement fusible, entouré d'un ruban de laiton, placé sur une grille en tôle. Le tube a $0^m,015$ environ de diamètre, et $0^m,25$ à $0^m,30$ de longueur; il contient de l'oxyde noir de cuivre, mélange en parties égales d'oxyde pulvérulent préparé par voie humide, et de tournure de cuivre grillée.

6° Deux tubes en U, contenant du chlorure de calcium.

7° Un tube à cinq boules, contenant une dissolution très-concentrée de potasse, et deux tubes en U, remplis de potasse en fragments. Ces tubes sont destinés à recueillir l'acide carbonique produit par la combustion de la fonte; ils doivent être pesés avant et après l'expérience.

8° Un tube droit, non pesé, contenant de la potasse en morceaux, servant seulement à soustraire les tubes précédents à l'influence de la vapeur d'eau qui peut remonter le courant gazeux, et qui est produite par l'eau du flacon aspirateur.

9° Un grand flacon aspirateur. Il est indispensable pour régulariser le mouvement des gaz, qui ont à vaincre des résistances nombreuses.

L'appareil étant monté et la fonte placée dans la nacelle, on commence par faire passer le courant d'oxygène pendant dix minutes environ; on prend alors la tare ou le poids des tubes à potasse, dans lesquels l'acide carbonique doit être recueilli. On remet les tubes en place, on chauffe lentement au rouge le tube contenant l'oxyde de cuivre, et le tube de porcelaine; on force l'oxygène à traverser les diverses parties de l'appareil avec une rapidité telle que le gaz passe bulle à bulle dans le tube à cinq boules. En ouvrant convenablement les robinets du gazomètre, en faisant varier la charge d'eau dans la cuve supérieure, en inclinant plus ou moins le tube du flacon aspirateur, on arrive assez aisément à maintenir le courant gazeux parfaitement régulier pendant plusieurs heures.

En moins de quatre heures la fonte est entièrement brûlée; la totalité du carbone combiné et du graphite passe à l'état d'acide carbonique; ce gaz est absorbé par la potasse. On ne reconnaît à aucun caractère apparent le moment où la combustion de la fonte est terminée; il faut nécessairement faire durer l'expérience pendant un temps beaucoup plus long que celui qui serait strictement nécessaire. Lorsque la fonte est en grains très-fins, tous les corps qu'elle renferme sont brûlés complétement en moins de deux heures; en faisant agir l'oxygène au rouge pendant quatre heures, on est bien certain d'obtenir l'oxydation complète, alors même que la fonte est en grains de dimensions appréciables.

On porte les tubes à potasse sur la balance; on admet que leur augmentation de poids représente l'acide carbonique produit; et d'après ce nombre on calcule le carbone total. Il est prudent de faire deux fois l'expérience sur la même fonte, et d'accepter comme exacte la détermination du carbone seulement lorsque les deux nombres sont parfaitement concordants.

Observations. — L'expérience est un peu délicate, et on n'arrive pas toujours, lorsqu'on n'a pas l'habitude de l'appliquer, à des résultats convenables. Nous devons signaler les principales difficultés, et démontrer la nécessité de placer un tube contenant de l'oxyde de cuivre, chauffé au rouge, à la suite du tube de porcelaine dans lequel la combustion de la fonte est faite directement par l'oxygène.

Dans les premiers moments de l'expérience la combinaison de l'oxygène avec le fer, le manganèse, etc., se fait avec produc-

tion de chaleur considérable ; il y a fusion partielle, avec agglomération des oxydes fixes, à la surface des grains de fonte. Lorsque le courant d'oxygène n'est pas très-lent, l'agglomération, ou même la fusion, prend des proportions telles que la surface des grains se recouvre d'une croûte imperméable ; l'oxydation ne peut plus faire de progrès, l'opération est manquée. Il faut donc commencer par faire arriver l'oxygène avec la plus grande lenteur ; mais cette précaution ne suffit pas toujours.

On évite certainement bien mieux l'agglomération en faisant arriver de l'air atmosphérique au lieu de l'oxygène pur ; mais avec l'air on se trouve en présence d'une autre difficulté, l'acide carbonique produit est disséminé dans une masse beaucoup plus grande de gaz, on n'est plus aussi certain de l'absorption complète de l'acide carbonique par la potasse : il faut ralentir encore bien davantage le courant de gaz, et par suite l'expérience exige un temps beaucoup plus long.

Dans les deux cas, qu'on emploie l'oxygène ou bien l'air atmosphérique, il est indispensable que la combustion ait lieu avec la plus grande lenteur, jusqu'au moment où la majeure partie des métaux est brûlée. On peut alors se servir sans inconvénient de l'oxygène pur, et le faire arriver un peu rapidement.

La vitesse du courant gazeux, vers la fin de l'expérience, est limitée seulement par une condition, l'absorption totale de l'acide carbonique par la potasse liquide et solide.

Tant que le courant d'oxygène ou d'air est très-lent, le carbone ne passe pas en entier à l'état d'acide carbonique : de là résulte la nécessité de placer au delà du tube de porcelaine le tube contenant l'oxyde de cuivre chauffé au rouge. L'oxyde de carbone qui a pris naissance dans le tube de porcelaine, est transformé en acide carbonique par l'oxyde de cuivre.

Lorsque la fonte ne peut pas être réduite en sable très-fin, l'action de l'oxygène est toujours incomplète ; on n'obtient pour le carbone total que des nombres inexacts : il faut alors employer le brome en présence de l'eau.

Ces deux procédés peuvent donner des résultats suffisamment exacts dans tous les cas ; il faut employer l'oxygène toutes les fois que cela est possible, c'est-à-dire lorsque la fonte peut être pulvérisée, limée ou bien écrasée dans un mortier d'acier, et ne se servir du brome que pour la fonte en morceaux.

Dosage du silicium. — Il est extrêmement difficile d'évaluer approximativement le silicium contenu dans la fonte; aucun des procédés qui ont été proposés jusqu'à présent ne peut donner des résultats exacts. Nous examinerons seulement trois des méthodes recommandées par divers chimistes.

Première méthode. — On attaque la fonte, réduite en sable fin, par l'acide chlorhydrique gazeux, mélangé d'air atmosphérique : on opère dans un tube de platine, et on dispose l'expérience comme nous l'avons indiqué précédemment. La silice seule reste dans la nacelle ; on la pèse après l'avoir calcinée de nouveau ; on calcule la proportion du silicium d'après le poids de la silice.

Le nombre obtenu est probablement un peu faible; il y a certainement entraînement partiel de la silice par les gaz et par les vapeurs. En répétant plusieurs fois l'expérience sur la même fonte et dans des conditions à peu près identiques, on obtient des nombres assez concordants ; cette concordance n'est pas une preuve de l'exactitude des résultats, elle résulte seulement de la constance dans les pertes. En faisant varier la vitesse du courant gazeux dans les diverses expériences faites sur la même fonte, ou bien en opérant sur des poids différents et en faisant arriver les gaz avec la même vitesse, on obtient des résultats peu concordants. Le procédé de détermination du silicium doit donc être considéré comme défectueux.

Seconde méthode. — On attaque la fonte (de 4 à 5 grammes) par l'acide azotique; on évapore à sec; on traite le résidu par l'acide azotique faible; la matière insoluble est lavée, par décantations, avec de l'eau acidulée par l'acide azotique. En général, l'oxyde de fer n'est pas entièrement redissous par cet acide : il faut traiter la matière insoluble par l'acide chlorhydrique, évaporer à sec, reprendre par l'acide chlorhydrique; on lave le nouveau résidu, d'abord avec de l'acide chlorhydrique faible, ensuite avec de l'eau ; on sèche, on calcine et on pèse[1].

Le poids de la silice ainsi obtenu conduit à une détermination très-inexacte du silicium. En présence d'une masse considérable d'oxyde de fer et d'oxyde de manganèse, on n'arrive pas à ren-

[1] Lorsqu'on opère sur une fonte qui contient du titane ou du tungstène, il faut chercher dans la silice les acides titanique et tungstique.

dre l'acide silicique tout à fait insoluble : on trouve toujours une proportion trop faible de silicium ; souvent même on n'obtient que des traces impondérables de silice, en opérant sur des fontes qui contiennent cependant plus de 1/2 pour 100 de silicium. Des trois méthodes que nous examinons ici, celle que que nous venons d'exposer est la plus simple, mais aussi la plus défectueuse.

Troisième méthode. — On attaque la fonte, en morceaux ou en sable, par l'eau régale un peu étendue d'eau : lorsque la dissolution des métaux paraît être complète, on ajoute de l'eau et de l'ammoniaque en grand excès ; on chauffe pendant quelque temps à l'ébullition ; on laisse le précipité se déposer, et on le lave par décantations. On le fait ensuite passer sur un filtre ; on sèche à 100 degrés, et on calcine au rouge, en prenant les mêmes précautions que s'il s'agissait de peser le peroxyde de fer. On traite la matière calcinée, et sans la pulvériser, par l'hydrogène sec et pur, en chauffant au rouge vif vers la fin de l'expérience. Il importe de faire passer le gaz assez lentement, aussi la réduction complète de l'oxyde de fer exige-t-elle un temps très-long. Lorsqu'on suppose que l'oxyde de fer a été entièrement réduit, on enlève le feu, et on laisse refroidir dans l'hydrogène.

On traite ensuite la matière métallique par l'acide chlorhydrique très-faible ; on lave la partie insoluble, d'abord avec de l'eau acidulée par l'acide chlorhydrique, ensuite avec de l'eau pure ; on sèche, on calcine au rouge, et on pèse. Le poids obtenu est considéré comme se rapportant à la silice qui provient du silicium de la fonte.

Observations. — Cette méthode donne encore pour le silicium un nombre assez incertain : dans l'attaque par l'eau régale le silicium passe entièrement à l'état de silice ; une partie se sépare à l'état gélatineux ; l'autre partie reste dans la liqueur acide. Lorsqu'on traite par l'ammoniaque, après avoir étendu d'eau, la silice d'abord dissoute se précipite en grande partie avec le peroxyde de fer. On ne peut pas affirmer que la totalité de la silice soit précipitée par l'ammoniaque, et on néglige la portion qui reste dissoute : c'est là une première cause de perte ou tout au moins d'incertitude pour l'évaluation du silicium.

La silice ainsi séparée, soit par l'action de l'acide, soit par celle de l'ammoniaque, est extrêmement légère ; il est bien difficile

d'empêcher qu'une partie ne soit entraînée par le courant gazeux, pendant la réduction de l'oxyde de fer, même avec la précaution que nous avons recommandée, de faire passer assez lentement l'hydrogène. Cet entraînement est une seconde cause de perte de silice.

En traitant par l'acide chlorhydrique faible la matière qui a été soumise à l'action de l'hydrogène, on n'est exposé à aucune perte appréciable. Les fontes contiennent au moins des traces de calcium, de magnésium et d'aluminium : le précipité produit par l'ammoniaque peut donc renfermer un peu d'alumine, de chaux et de magnésie. L'acide chlorhydrique faible dissout les terres alcalines, mais il laisse probablement un peu d'alumine avec la silice. L'erreur qui en résulte pour le poids de la silice est très-faible, et ne compense certainement pas les pertes qui sont faites dans les premières parties des opérations.

On doit donc obtenir pour la silice un nombre trop faible; cependant on arrive par cette méthode à des résultats assez constants, lorsqu'on répète plusieurs fois l'expérience sur la même fonte, et on obtient plus de silicium que par la seconde, et même que par la première méthode.

Recherche de l'aluminium, du titane et du tungstène. — Il est impossible de doser, même approximativement, l'aluminium, qui doit se trouver dans presque toutes les fontes en proportion appréciable ; on peut tout au plus constater sa présence, en conduisant les opérations à peu près comme nous venons de l'indiquer en dernier lieu pour la détermination du silicium.

On attaque la fonte par l'eau régale, on étend d'eau; on sépare et on lave le mieux possible la matière insoluble, par décantations et par filtration; on précipite par l'ammoniaque ; on soumet à l'action de l'hydrogène le précipité, bien lavé, séché, et calciné ; on traite la matière, après refroidissement dans l'hydrogène, par l'eau faiblement acidulée par quelques gouttes d'acide chlorhydrique.

La matière indissoute contient à peu près la totalité de l'alumine, mais elle renferme aussi d'autres corps, notamment de la silice; on s'exposerait à une grave erreur en considérant comme de l'alumine la matière qui n'est pas dissoute par l'eau faiblement acidulée, et en prenant son poids comme point de départ

du calcul de l'aluminium contenu dans la fonte. Il est indispensable d'analyser cette matière.

On la fait fondre au creuset de platine avec deux fois son poids de carbonate de soude; on traite par l'acide chlorhydrique; on évapore à sec; on reprend par le même acide; on verse de l'ammoniaque en excès dans la liqueur filtrée. Le précipité peut alors être considéré comme de l'alumine; lorsqu'il est en quantité appréciable on le pèse, après l'avoir lavé à l'eau bouillante, séché à 100 degrés, et calciné.

On perd certainement de l'alumine dans les opérations nombreuses qui précèdent la pesée, et le nombre obtenu ne peut donner pour l'aluminium qu'une approximation très-douteuse; le résultat est plus incertain pour les fontes impures, qui renferment de l'arsenic et du phosphore, car l'alumine obtenu n'est probablement pas exempte d'acide phosphorique et d'acide arsénique.

Pour les fontes qui contiennent du titane ou du tungstène, la recherche de l'aluminium doit être modifiée dans les premières parties des opérations; il faut attaquer la fonte par l'acide azotique, évaporer à sec, et reprendre par l'acide chlorhydrique. On cherche l'alumine dans la liqueur acide, en suivant la marche que nous venons d'indiquer. Dans la partie insoluble dans l'acide chlorhydrique on fait les recherches du titane et du tungstène. Cette matière est traitée, sur le filtre même, par l'ammoniaque, qui dissout seulement l'acide tungstique; on obtient cet acide en évaporant à sec la liqueur ammoniacale. La matière qui est restée sur le filtre, insoluble dans l'ammoniaque, est calcinée et traitée par l'acide sulfurique; l'acide dissout seulement l'acide titanique; on précipite ce dernier par l'ammoniaque,

Recherche du vanadium. — Il est quelquefois utile, dans des recherches scientifiques, de constater la présence ou l'absence du vanadium dans les fontes. On opère de la manière suivante :

On attaque de 10 à 12 grammes de fonte par l'acide azotique, dans une grande capsule de porcelaine; on étend de beaucoup d'eau, on sature peu à peu l'acide par le carbonate de soude, et on ajoute ensuite un excès assez grand, de 15 à 20 grammes, de carbonate alcalin. On évapore à sec; on détache autant que possible la matière de la capsule; on l'introduit dans un creuset d'argent, dans lequel on a fait fondre préalablement de la potasse

pure. On chauffe jusqu'à fusion, en ayant soin de remuer presque constamment les matières avec la spatule. On maintient les matières en fusion tranquille pendant huit ou dix minutes ; on laisse refroidir, et on traite par une dissolution faible de potasse.

La couleur verte plus ou moins foncée que prend la dissolution indique la présence du manganèse, et fait connaître si ce métal est en proportion suffisante pour qu'on doive chercher à le doser.

La matière insoluble, composée principalement de peroxyde de fer, est lavée, par décantations, avec de l'eau bouillante ; les liqueurs décantées sont concentrées par évaporation, et acidulées par l'acide chlorhydrique ; la liqueur acide est enfin traitée par l'ammoniaque et par le sulfhydrate d'ammoniaque.

On reconnaît alors la présence du vanadium à la coloration d'un brun rougeâtre, que prend le sulfhydrate. Quand bien même le vanadium serait en quantité appréciable, il serait impossible de le doser avec quelque approximation ; il convient donc de se borner à la recherche qualitative, à l'indication fournie par la coloration du sulfhydrate d'ammoniaque.

Évaluation du manganèse. — Lorsqu'on connaît les minerais qui ont produit la fonte, on sait d'avance si ce métal peut être en proportion appréciable ; dans le cas contraire, il faut commencer par une recherche qualitative analogue à celle que nous venons d'indiquer. Supposons donc que la fonte proposée renferme probablement assez de manganèse pour qu'il y ait lieu d'évaluer sa proportion, le procédé le plus simple et le moins inexact est le suivant :

On attaque par l'eau régale 5 ou 6 grammes de fonte ; on étend d'eau, et on filtre. Dans la liqueur on verse de l'ammoniaque en grand excès ; on lave le précipité, on le sèche, et on le calcine au rouge très-vif. La matière calcinée contient le fer à l'état de peroxyde, et le manganèse à l'état d'oxyde rouge. On la porphyrise, on la traite par l'acide chlorhydrique concentré, et on recueille le chlore dans une dissolution chlorhydrique contenant du chlorure de barium et de l'acide sulfureux. On pèse le sulfate de baryte ; d'après son poids on calcule la proportion de l'oxyde rouge.

L'évaluation n'est pas toujours très-exacte; par exemple, lorsque la fonte contient une quantité appréciable d'arsenic, la matière calcinée qu'on traite par l'acide chlorhydrique contient tout l'arsenic à l'état de sous-arséniates; l'acide arsénique est partiellement décomposé par l'acide chlorhydrique, et produit un peu de chlore; on est alors exposé à évaluer trop haut la proportion du manganèse contenu dans la fonte. L'erreur est du reste ordinairement négligeable, les fontes manganésifères ne contiennent généralement que des traces d'arsenic. Le poids du sulfate de baryte conduit à une approximation bien suffisante, au moins pour la plupart des fontes.

Détermination du soufre. — La recherche du soufre présente des difficultés assez grandes.

Les sulfures métalliques ne sont pas disséminés avec régularité dans les fontes, en sorte qu'il faut répéter le dosage sur des parties différentes de la fonte, si l'on veut déterminer avec une approximation suffisante la teneur moyenne en soufre. Pour chacune de ces expériences, il faut beaucoup de temps et de précautions, ce qui empêche de les multiplier autant que cela serait nécessaire.

On fait passer le soufre à l'état d'acide sulfurique en procédant de deux manières différentes: 1° on fait agir les réactifs oxydants directement sur la fonte; 2° on dégage le soufre à l'état d'hydrogène sulfuré; on absorbe le gaz par une dissolution ammoniacale de chlorure de cuivre; on traite par les réactifs oxydants le sulfure de cuivre qui s'est déposé. Dans tous les cas, on précipite l'acide sulfurique par le chlorure de barium; on pèse le sulfate de baryte, et d'après son poids on calcule la proportion de soufre que contient la fonte.

L'action directe des réactifs oxydants ne donne pas de bon résultat; l'acide azotique concentré, l'eau régale bouillante, ne font jamais passer la totalité du soufre à l'état d'acide sulfurique; il faut compléter leur action par celle du chlore en présence de la potasse, comme pour le dosage du soufre dans le caoutchouc : le lavage et la purification du sulfate de baryte exigent un temps considérable. De plus, lorsque la fonte est en morceaux, on a toujours à craindre la formation d'une petite quantité d'hydrogène sulfuré, c'est-à-dire une perte de soufre très-appréciable.

Dans l'autre manière d'opérer, en traitant la fonte par l'acide chlorhydrique, on arrive assez facilement à dégager la totalité du soufre à l'état d'hydrogène sulfuré.

On doit employer l'acide assez étendu, chauffer très-doucement jusqu'à ce que la fonte soit entièrement attaquée, et enfin porter le liquide jusqu'à l'ébullition pour expulser tout l'hydrogène sulfuré, et le forcer à passer dans la dissolution ammoniacale du sel de cuivre.

Pendant le temps considérable qu'exige l'attaque complète de la fonte, la majeure partie de l'hydrogène sulfuré reste dissoute dans la liqueur chlorhydrique ; on ne peut l'expulser qu'à la fin de l'opération, en chauffant très-progressivement, et pendant longtemps, à l'ébullition. Il arrive fréquemment qu'on cesse trop tôt de chauffer la liqueur chlorhydrique, et qu'une portion plus ou moins notable de l'hydrogène sulfuré ne passe pas dans la dissolution ammoniacale.

Cette perte possible d'hydrogène sulfuré a porté plusieurs chimistes à renoncer à l'emploi de ce procédé pour déterminer le soufre dans les fontes ; mais, d'après nos expériences, on parvient aisément à surmonter la difficulté. En dosant le soufre dans le précipité qui se produit dans la dissolution ammoniacale, on obtient, pour le soufre contenu dans la fonte, une approximation plus grande que par toutes les autres méthodes ; les opérations sont d'ailleurs moins difficiles à conduire convenablement[1].

Recherche de l'arsenic et du phosphore. — On attaque de 3 à 4 grammes de fonte par l'acide azotique concentré, on évapore lentement à sec, et on reprend par l'acide azotique étendu. Il est inutile de chercher à redissoudre la totalité de l'oxyde de fer ; il suffit de laisser la matière desséchée en contact avec l'acide faible pendant dix ou douze heures.

On filtre, et on verse de l'ammoniaque en grand excès dans la liqueur acide ; on ajoute ensuite du sulfhydrate, et on lave longtemps le sulfure de fer avec de l'eau chargée de sulfhydrate. Après filtration on verse dans la liqueur de l'acide chlorhydrique en quantité suffisante pour la rendre faiblement acide ; on cher-

[1] Ces observations s'appliquent également au dosage du soufre dans les fers météoriques ; nous les présentons ici, parce qu'on a bien plus fréquemment à faire les analyses des fontes que celles des fers météoriques.

che ensuite l'arsenic dans le précipité, et l'acide phosphorique dans la liqueur acide.

On obtient pour l'arsenic, et en se servant de l'appareil de Marsh, une approximation très-grande toutes les fois au moins que la fonte proposée ne contient pas une proportion trop forte d'arsenic. Pour les fontes très-arsenicales, il faut recommencer l'expérience sur 1 gramme de fonte, car sur 3 ou 4 grammes les taches sont trop intenses pour être comparées à celles qui sont produites par des quantités déterminées d'arsenic.

Pour la précipitation de l'acide phosphorique, et pour la pesée du phosphate de magnésie, les causes d'erreur sont très-grandes; on obtient rarement pour le phosphore une approximation convenable. Il faut presque toujours faire l'*estimation* de l'acide phosphorique d'après la quantité des cristaux de phosphate de magnésie et d'ammoniaque qui adhèrent aux parois de la fiole. Cette estimation est nécessairement très-incertaine, car le dépôt des cristaux du sel double est influencé par diverses circonstances, telles que le degré de concentration de la liqueur, la proportion des sels ammoniacaux, la température : il n'est pas possible de se placer dans des conditions identiques dans plusieurs analyses, faites souvent à de longs intervalles.

Recherche du cuivre. — La présence du cuivre dans la fonte se reconnaît aisément dans les diverses opérations dont nous venons de parler; on peut même apprécier assez nettement quel poids de fonte il convient de prendre pour la recherche spéciale de ce métal. Il faut ordinairement opérer sur 12 et même sur 15 grammes de fonte.

On traite la fonte par l'acide azotique; lorsque l'attaque paraît terminée, on évapore à sec, et on traite le résidu par le même acide étendu. Il est très-difficile, ainsi que nous l'avons déjà dit, de rendre la silice complétement insoluble; aussi convient-il d'évaporer de nouveau à siccité la liqueur azotique filtrée. On traite le résidu par l'acide chlorhydrique; on filtre, on fait arriver un courant d'hydrogène sulfuré dans la liqueur chlorhydrique très-étendue. Le cuivre est entièrement précipité, mélangé avec une proportion considérable de soufre, et peut-être avec un peu de silice et de sulfure d'arsenic.

Le précipité, bien lavé à l'eau bouillante, est calciné à l'abri

du contact de l'air et à une température peu supérieure au rouge sombre ; le sulfure de cuivre est pesé ; on calcule la proportion du cuivre en admettant que le sulfure calciné a la composition représentée par la formule Cu^2S.

Le sulfure d'arsenic est expulsé en totalité pendant la calcination, mais il peut rester un peu de silice avec le sulfure. La quantité de silice qui est précipitée avec le sulfure de cuivre par l'hydrogène sulfuré est certainement très-faible ; celle qui reste dans le sulfure calciné est plus faible encore et n'a généralement aucune influence sur le poids du sulfure. Il est cependant utile de vérifier que le sulfure renferme tout au plus une trace de silice ; à cet effet, on traite le sulfure, après la pesée, par l'acide azotique très-étendu ; on lave par décantations le soufre indissous ; on le sèche et on le brûle dans une capsule de porcelaine ; on a dans la capsule, comme résidu fixe de la calcination, la silice que renfermait le sulfure de cuivre.

ACIERS.

Il est impossible de définir avec netteté l'état spécial du fer auquel le nom d'*acier* doit être appliqué ; la fusibilité, la faculté d'être travaillé sous le marteau à une température convenable, la finesse du grain, la densité et l'élasticité acquises par la trempe, ne suffisent pas pour caractériser les bons aciers. Ces propriétés se trouvent dans un certain nombre de produits métallurgiques, qui sont nommés improprement des aciers, mais qui perdent leurs propriétés industrielles les plus utiles, soit par un long usage, soit par les réchauffages.

Quelques minerais, notamment les fers oxydulés, les hématites brunes, les fers carbonatés manganésifères, produisent par une élaboration convenable de véritables aciers, conservant très-bien leurs propriétés utiles, tandis que d'autres minerais, par exemple les mines en grains du Cher, ne peuvent produire des aciers stables. La pureté des minerais, et même la présence du manganèse, ne sont certainement pas sans influence sur la production des aciers ; mais elles ne suffisent pas pour expliquer les différences des propriétés qui ont été constatées dans la métallurgie.

Diverses opinions ont été mises en avant sur cette question importante ; la plus rationnelle paraît être celle qui attribue les

propriétés aciéreuses à une disposition moléculaire spéciale, qui préexiste dans certains minerais. Cette observation peut même être présentée d'une manière plus générale.

Chaque minerai paraît avoir une prédisposition à produire des fers doués de caractères spéciaux : ces caractères sont tranchés, développés au plus haut degré, lorsque le mode d'élaboration est convenablement dirigé, lorsque d'ailleurs les minerais ne contiennent pas de corps étrangers qui influent énergiquement sur les propriétés industrielles des fers. En faisant varier le mode d'élaboration, en laissant ou en introduisant dans les fers certains corps étrangers, on parvient à donner aux produits métallurgiques des caractères différents de ceux qu'ils devraient posséder d'après la nature des minerais traités. Mais alors ces caractères ne sont plus aussi tranchés, souvent même ils ne sont pas permanents.

La composition chimique des aciers véritables n'est pas encore parfaitement connue.

Tous les aciers contiennent une faible proportion de carbone combiné avec le fer; elle est certainement suffisante pour modifier la disposition moléculaire, et produire par là des changements importants dans les propriétés du fer, tandis que la présence d'un peu de carbure de fer, disséminé avec plus ou moins de régularité dans la masse métallique, ne peut expliquer, au point de vue purement chimique, les différences qui existent entre les propriétés du fer et celles de l'acier.

Il est d'ailleurs très-difficile d'évaluer un peu exactement le carbone contenu dans les aciers; les résultats obtenus dans les analyses offrent des différences notables, qui peuvent provenir des erreurs commises dans les opérations.

Il n'est pas permis d'affirmer que la proportion de carbone est à peu près constante dans les aciers d'une qualité déterminée, et variable dans les aciers de qualités différentes. L'état de combinaison du carbone ne paraît pas être le même dans les aciers trempés et dans les aciers non trempés; pour cette question, comme pour la proportion réelle du carbone, les procédés analytiques ne peuvent donner que des indications assez vagues. Lorsqu'on traite divers aciers par le brome, en suivant la marche que nous avons indiquée pour l'analyse des fontes, le carbone obtenu n'a pas toujours le même aspect; quand on attaque

les aciers par l'acide chlorhydrique, le carbone passe en entier à l'état de combinaisons hydrogénées ; la nature de ces composés n'est pas la même pour les diverses qualités d'aciers.

Les propriétés des aciers sont gravement influencées par la présence de divers corps, qui se trouvent fréquemment ou rarement dans les minerais, par le silicium, le soufre, le phosphore, l'arsenic, le tungstène, etc. [1]. Ils rendent presque tous les aciers cassants et durs.

On cherche maintenant à introduire dans certaines qualités d'acier une proportion faible, mais cependant encore assez notable, de tungstène, dans le but d'obtenir un métal plus dur, et cependant très-résistant. Le tungstène et le chrome seraient, d'après quelques savants, les métaux auxquels les aciers Wootz, de l'Inde, devraient leurs propriétés.

Le silicium, le soufre, le phosphore, l'arsenic enlèvent aux aciers leurs qualités les plus essentielles. Ces corps doivent se trouver tout au plus à l'état de traces impondérables dans les aciers ordinaires. Lorsqu'il s'agit d'examiner un acier au laboratoire, il n'est donc pas utile de chercher à doser ces différents corps ; il suffit de constater leur présence ou leur absence.

On a signalé récemment la présence de l'azote dans les aciers ; on a même pensé que ce corps pouvait exercer une influence prédominante dans la transformation des fontes et des fers en aciers. Le moment n'est pas encore venu de discuter cette opinion, car on n'a proposé jusqu'à présent aucun procédé convenable pour déterminer la proportion de l'azote dans les aciers. Les méthodes qui ont été employées indiquent dans les fers et dans les fontes, aussi bien que dans les aciers, des proportions variables, mais presque inappréciables d'azote. Les quantités d'azote indiquées par les analyses sont tellement faibles qu'on peut les attribuer aux gaz que ces produits métalliques doivent contenir enfermés dans les pores.

L'acier en fusion a la propriété de dissoudre des gaz, notamment de l'oxyde de carbone. Il les abandonne, au moins en grande

[1] Les aciers ne contiennent pas de manganèse ; ce fait est remarquable, car la plupart des fontes qui servent à la production des bons aciers contiennent une proportion notable de ce métal. Le rôle utile du manganèse dans le travail de l'acier paraît être de favoriser l'élimination du soufre et du silicium : il ne sépare pas au même degré le phosphore et l'arsenic.

partie, en se solidifiant. Cette propriété est bien connue de tous les fabricants d'acier fondu. Le dégagement des gaz, au moment de la solidification de l'acier dans les moules, produit dans les lingots des soufflures irrégulières, quelquefois de grandes dimensions, qui causent d'assez grandes difficultés dans l'élaboration de l'acier. Les gaz contiennent certainement de l'oxyde de carbone; mais on n'a fait encore aucune expérience pour déterminer leur véritable composition. La présence des gaz dans les pores de l'acier conduira peut-être à une explication rationnelle des propriétés spéciales, et cependant assez variables, que les diverses qualités d'aciers acquièrent par la trempe.

Nous ne citerons aucun exemple numérique de la composition des aciers; les nombres obtenus par les divers chimistes sont trop différents, les procédés d'analyse sont trop inexacts pour que nous puissions donner, même par un échantillon isolé, la proportion de carbone.

Analyse. — L'examen d'un acier au laboratoire exige, comme celui des fontes, plusieurs séries de recherches, faites sur des parties distinctes de la matière métallique. Dans les cas les plus compliqués, il faut chercher à déterminer le tungstène, le chrome, le titane, le carbone et l'azote. On doit faire des expériences plutôt qualitatives que quantitatives pour le soufre, le phosphore et l'arsenic. Pour les aciers le plus ordinairement employés, on n'a pas à s'occuper du tungstène, du chrome, du cuivre, du titane et de l'azote; on doit seulement évaluer le carbone et constater la présence ou l'absence du soufre, de l'arsenic et du phosphore. Nous nous occuperons seulement du tungstène et du carbone. Pour tous les autres corps, nous pouvons renvoyer nos lecteurs aux détails que nous avons donnés pour les analyses des fers météoriques et des fontes.

Tungstène. — Il faut opérer la recherche du tungstène sur un poids un peu fort, car la proportion de ce métal dépasse rarement 2 pour 100.

On attaque de 10 à 15 grammes d'acier par l'acide azotique; on évapore à sec : on traite le résidu par l'eau régale un peu concentrée. Quand la totalité de l'oxyde de fer est redissoute, on fait chauffer à l'ébullition pendant plusieurs heures; on laisse

refroidir; on étend de beaucoup d'eau, et on décante la liqueur claire. L'acide tungstique est entièrement dans la matière insoluble qui s'est déposée au fond de la fiole; mais il retient souvent encore un peu d'oxyde de fer.

Pour l'obtenir à peu près pur, il faut encore une fois traiter cette matière par l'eau régale, et faire chauffer pendant plusieurs heures à l'ébullition. On étend d'eau, et on reçoit l'acide tungstique sur un filtre; on le lave d'abord avec de l'eau acidulée par l'acide chlorhydrique, ensuite avec de l'eau seule. Lorsque le lavage est terminé, on porte l'entonnoir sur une fiole propre; on lave longtemps le filtre avec de l'eau chargée d'ammoniaque. L'acide tungstique se trouve alors en totalité dans la liqueur ammoniacale. On évapore à sec, en terminant l'évaporation dans une capsule de porcelaine tarée; on chauffe lentement le résidu jusqu'au rouge. S'il n'est pas suffisamment jaune, et si à sa couleur verte on peut craindre qu'il n'y ait eu réduction partielle de l'acide tungstique, on l'imprègne d'acide azotique, et on calcine sous le moufle. On pèse la capsule, et on prend l'augmentation de poids comme point de départ pour le calcul du tungstène, en admettant que la capsule renferme seulement de l'acide tungstique.

L'acide ainsi obtenu renferme presque toujours au moins une trace d'oxyde de fer. La proportion de cet oxyde est tellement faible qu'on peut, en général, négliger l'erreur qui en résulte pour la détermination du tungstène. On doit craindre une erreur beaucoup plus grave; elle provient de la difficulté qu'on éprouve à rendre l'acide tungstique entièrement insoluble dans les acides, quand on opère sur un alliage qui renferme une quantité aussi grande de fer.

On pourrait peut-être obtenir un dosage plus exact en opérant, pour le tungstène, à peu près comme nous l'avons indiqué pour le silicium dans les fontes, mais alors en prenant pour l'expérience 5 ou 6 grammes au plus d'acier. On traite par l'acide azotique, on évapore lentement jusqu'à sec, on calcine doucement le résidu. On sépare le mieux possible la matière calcinée de la capsule; il reste une petite quantité d'oxyde de fer adhérente aux parois de la porcelaine.

Il faut traiter séparément ces deux parties.

Matière adhérente. — On l'attaque par l'eau régale concentrée; on fait chauffer longtemps à l'ébullition; on étend d'eau, et on

filtre. On lave le filtre avec de l'eau chargée d'acide chlorhydrique, et ensuite avec de l'eau. Il ne reste sur le papier qu'une petite quantité d'acide tungstique. On le dissout dans l'ammoniaque, et on conserve la liqueur.

Matière calcinée. — On fait agir sur l'oxyde de fer calciné un courant un peu rapide d'hydrogène sec et pur, au rouge. Après refroidissement dans l'hydrogène, on traite la matière métallique par l'acide chlorhydrique étendu. Le fer se dissout en totalité ; le tungstène reste indissous, mélangé avec un peu de silice lorsque l'acier proposé renferme du silicium. On traite cette matière par l'eau régale, ce qui fait passer le tungstène à l'état d'acide tungstique. Après avoir étendu de beaucoup d'eau, on reçoit l'acide tungstique sur un filtre, et on le dissout dans l'ammoniaque.

On réunit les deux liqueurs ammoniacales, on évapore à sec, on calcine, et on prend le poids de l'acide.

Ces opérations sont longues et délicates. Il est impossible d'opérer sur 10 ou 15 grammes d'acier, car la réduction des oxydes par l'hydrogène ne pourrait pas être obtenue complète dans les appareils ordinairement employés ; il faudrait se servir d'un tube de porcelaine et de nacelles de dimensions inusitées dans les analyses. D'un côté, on obtient une séparation plus exacte de l'acide tungstique et de l'oxyde de fer, et sous ce rapport la détermination du tungstène est probablement plus rigoureuse. D'un autre côté, on opère sur un poids d'acier beaucoup plus faible, et les erreurs de pesée de l'acide tungstique prennent une importance plus grande.

Nous n'oserions affirmer que la seconde méthode donne des résultats plus certains que la première, surtout lorsqu'il s'agit d'acier contenant très-peu de tungstène.

A un seul point de vue, la seconde méthode est certainement supérieure à la première ; elle permet de faire la recherche qualitative du silicium en même temps que la détermination du tungstène. La silice provenant du silicium se trouve avec l'acide tungstique ; elle en est séparée par l'ammoniaque. On peut la reconnaître sur le filtre toutes les fois que l'acier proposé renferme plus que des traces de silicium. La silice n'est pas ordinairement en quantité assez grande pour qu'on puisse la peser ; son poids serait d'ailleurs fort inexact, à cause des pertes

inévitables pendant la réduction et pendant la combustion du filtre, auquel la silice est entièrement adhérente [1].

Carbone. — On ne peut arriver à l'évaluation du carbone qu'en employant le brome pour attaquer les métaux. En effet on ne parvient pas généralement à obtenir l'acier en sable très-fin, et on ne peut pas le brûler par l'oxygène; la combustion des métaux et du carbone serait incomplète, et en pesant l'acide carbonique produit on n'obtiendrait pas même une approximation pour le carbone.

Pour l'emploi du brome, il faut suivre la marche et prendre les précautions que nous avons indiquées pour les fontes. On opère sur 15 ou 20 grammes d'acier cassé en morceaux assez petits. On les met dans une grande cornue à moitié remplie d'eau; on ajoute du brome en quantité suffisante pour recouvrir tous les fragments métalliques; on laisse le brome agir jusqu'à ce que tout le fer soit dissous. On renouvelle de temps en temps le liquide qui surmonte le brome.

Lorsque l'attaque et le lavage sont terminés, on sépare le brome par distillation et par des lavages avec de l'éther; on fait passer le carbone non dissous sur un petit filtre pesé. La quantité de carbone est très-faible; elle adhère en totalité au papier. Il est donc indispensable de calciner, à l'abri du contact de l'air, le filtre avec le carbone, afin de peser ensemble le charbon qui provient du filtre et le carbone qui provient de l'acier. On vérifie ensuite, par incinération du résidu de la calcination, l'absence de la silice, ou bien (pour les aciers contenant une proportion appréciable de silicium) on pèse les cendres; on cherche à distinguer quelle fraction du poids obtenu doit être attribuée aux cendres du papier, afin d'évaluer le poids de la silice provenant de l'acier.

Comme les aciers contiennent, en général, beaucoup moins de silicium, de soufre, de phosphore, d'arsenic que les fontes, on peut admettre que l'action du brome sépare plus nettement le carbone; il y a donc, théoriquement, peu d'erreur dans la

[1] Lorsque ces opérations donnent une quantité appréciable de silice, il y a lieu de chercher l'acide titanique, qui est en totalité avec la silice. La séparation ne peut être faite que par l'acide sulfurique, et ce procédé est fort incertain lorsqu'on opère sur des poids très-faibles de matière.

détermination du carbone dans les aciers, tandis qu'on n'évite jamais une perte appréciable de carbone lorsqu'on opère sur les fontes. Cependant, en réalité, le dosage du carbone est très-incertain. On obtient le poids, toujours très-petit, du carbone en retranchant du poids total du filtre et du carbone calcinés : 1° le charbon qui provient du filtre, 2° la silice provenant du silicium de l'acier. Ce dernier poids est lui-même obtenu par différence, en tenant compte des cendres du papier.

Le poids total, comprenant le charbon du filtre et le carbone (peut-être mélangés de silice) provenant de l'acier, est probablement exact; le poids du charbon que le papier laisse par calcination, le poids des cendres du papier, ne sauraient être obtenus très-rigoureusement. Pour ces deux poids, on peut craindre des erreurs, très-faibles si on les prend en valeur absolue, très-grandes, au contraire, si on les compare à la quantité très-petite de carbone qui est évaluée par différence.

On diminue un peu l'incertitude du nombre obtenu pour le carbone, en opérant sur 15 ou 20 grammes d'acier; mais l'évaluation doit être considérée comme assez incertaine. En opérant successivement, et autant que possible dans des conditions identiques, sur différents aciers, on ne peut pas prendre les nombres obtenus comme point de départ du classement des aciers sous le rapport du carbone qu'ils contiennent.

La même observation est applicable à tous les corps autres que le fer, à l'exception peut-être du tungstène, lorsque ce métal est en proportion un peu forte. Les recherches successives faites au laboratoire sur des poids assez forts d'acier donnent des résultats qualitatifs, ou des nombres trop incertains pour qu'on puisse les utiliser dans la comparaison des diverses qualités d'acier.

FERS, TOLES, ETC.

Les propriétés utiles des fers employés dans les arts et dans l'industrie dépendent, ainsi que nous l'avons déjà dit, de la nature des minerais, du mode de traitement métallurgique, du mode de travail mécanique, et de la proportion des corps étrangers contenus.

L'examen des fers au laboratoire ne peut donner des indications que sur la nature des corps étrangers ; ces indications ne

sont pas suffisantes lorsqu'on cherche à comparer les qualités des fers avec la nature des minerais et avec les procédés d'élaboration ; c'est cependant pour des études générales de métallurgie que l'analyse des fers peut offrir un intérêt véritable. Pour des échantillons isolés, l'analyse est très-rarement utile ; pour les applications industrielles, les qualités des fers sont démontrées par l'emploi ou par des épreuves spéciales.

Les fers contiennent presque tous un peu de carbone et de silicium, des quantités très-faibles, mais cependant quelquefois dosables, de soufre, de phosphore, d'arsenic, de cuivre ; ils renferment plus rarement des traces appréciables de tungstène, de chrome, de vanadium, de titane, etc., des filaments, des grains irréguliers de scories que le travail n'a pas éliminées en totalité.

Nous ne citerons aucun exemple numérique de la composition des fers ; d'abord, il est à peu près impossible d'obtenir, par les procédés analytiques actuels, des nombres suffisamment approchés pour la plupart des corps étrangers ; ensuite, ces nombres fussent-ils obtenus avec une exactitude convenable, ne pourraient pas être pris en valeur absolue, ni même servir à la comparaison des fers. Il faudrait pouvoir placer à côté des résultats des analyses des renseignements métallurgiques détaillés ; ceux-ci ne peuvent trouver place dans un traité de docimasie.

Analyse. — Au sujet de l'analyse des fers, nous n'avons rien à ajouter à ce que nous avons dit précédemment pour les fers météoriques, pour les fontes et pour les aciers.

L'examen des fers se compose de séries de recherches séparées, faites sur des poids différents, et presque toujours assez forts ; elles sont plutôt qualitatives que quantitatives. Les seuls corps pour lesquels il soit possible d'obtenir une approximation, sont le soufre, l'arsenic et le cuivre ; pour tous les autres, notamment pour le silicium, le carbone, le phosphore, le manganèse, les résultats obtenus sont toujours très-incertains.

LAITIERS

Le nom de *laitier* est appliqué, dans les usines, seulement aux silicates terreux qui sortent des hauts fourneaux, dans lesquels on fond les minerais de fer. Ils contiennent en général toutes les

matières fixes, autres que le fer, que renferment les minerais traités. Dans certains cas spéciaux, on cherche à leur faire retenir une proportion assez grande d'oxyde de fer, dans le but d'obtenir de la fonte plus pure. Souvent aussi ils contiennent une certaine quantité de cet oxyde par suite de dérangements dans l'allure des fourneaux.

Lorsqu'on traite des minerais arsenicaux, phosphoreux, sulfureux, on passe en même temps que les minerais une quantité de castine plus grande que celle qui serait strictement nécessaire pour faire fondre les matières terreuses des minerais. Le but de cette addition est de faire passer dans les laitiers une partie du soufre, du phosphore et de l'arsenic, en produisant des sulfures, des phosphures et des arséniures, solubles par voie sèche dans les silicates en fusion.

Il est inutile d'insister davantage sur la formation des laitiers dans les hauts fourneaux; ce qui précède suffit pour faire comprendre combien est complexe le rôle des laitiers dans la métallurgie du fer; on peut les définir en peu de mots : ce sont les matières fondues, desquelles la fonte peut se séparer très-nettement en raison de leur fluidité, et dans lesquelles on s'efforce de concentrer toutes les matières inutiles que renferment les minerais, et surtout la plus grande partie des corps nuisibles à la qualité des fontes[1].

[1] Ce double but de la formation des laitiers n'est atteint que dans un petit nombre d'usines ; on néglige trop fréquemment les précautions les plus simples dans le mode de chargement, dans les dimensions des morceaux de castine et de minerai. Nous ne pouvons pas étudier en détail cette question certainement importante ; l'étude nous entraînerait beaucoup trop loin dans le domaine de la métallurgie. Nous devons cependant citer un seul fait à l'appui de la critique que nous venons de faire : dans le traitement des minerais impurs, contenant du phosphate de fer ou d'alumine, ou bien des silicates de fer, on ajoute généralement un excès de castine, *en morceaux*, dans les limites que permet d'atteindre la fluidité des laitiers basiques.

Le carbonate de chaux n'est décomposé qu'à une température très-élevée, c'est-à-dire dans les parties des hauts fourneaux dans lesquelles les oxydes de fer sont réduits, et les composés, tels que les phosphates et les silicates, sont transformés en phosphure et en siliciure de fer. Il n'y a pas contact intime de la chaux avec les matières chargées : la chaux ne peut donc enlever au fer qu'une bien faible fraction du silicium, du phosphore, etc. L'effet utile de la chaux serait évidemment bien plus énergique si elle était mélangée intimement avec les minerais ; il suffirait pour cela de broyer les minerais avec la chaux, qui est nécessaire comme fondant, en présence d'une proportion d'eau suffisante pour former une pâte consistante. Le mélange intime ainsi obtenu, divisé en briquettes à peu près régulières, serait chargé dans les fourneaux, comme le sont actuellement les minerais et la castine séparés. Grâce au mélange intime, la chaux enlèverait à

Les laitiers présentent des aspects très-divers, et, pour chaque haut fourneau, les fondeurs reconnaissent aisément à leur couleur, à leur fluidité, à la rapidité de leur solidification, les modifications qui s'opèrent dans l'allure du fondage. Ils sont gris et terreux, d'une texture analogue à celle du grès, lorsqu'ils ne contiennent pas d'oxydes métalliques, et lorsqu'ils se sont refroidis avec lenteur; ils deviennent généralement vitreux par refroidissement un peu rapide; ils sont blancs, bulleux, soufflés comme de la pierre ponce, quand ils sont refroidis brusquement avec de l'eau. Ils sont verts lorsqu'ils contiennent un peu de protoxyde de fer. Ils présentent quelquefois la texture cristalline et des géodes tapissées de cristaux assez nets. La présence de l'oxyde de manganèse les rend violets. Les laitiers sont quelquefois bleus, lorsqu'ils renferment de l'oxyde de titane ou bien quand ils contiennent des sulfures en proportion un peu forte. Les laitiers contenant des sulfures de calcium ou de manganèse présentent souvent des zones blanches ou jaunes, dans lesquelles dominent les sulfures, et qui tranchent vivement sur la masse vitreuse ou terreuse des silicates. La production des fontes très-chargées de graphite est quelquefois accompagnée de laitiers enfumés.

Les minerais contenant une proportion un peu forte de fer titané produisent des laitiers diversement colorés, dans lesquels on distingue des cristaux rouges, doués d'un vif éclat métallique.

Les laitiers contiennent toujours des grenailles de fonte de toutes dimensions, très-irrégulièrement disséminées; elles sont quelquefois en proportion assez grande pour qu'il y ait avantage à soumettre les laitiers à une véritable préparation mécanique (bocardage et lavage) pour séparer les grenailles.

Les laitiers renferment très-fréquemment des fragments de combustibles et plus rarement des morceaux des gangues terreuses, ou des fondants qui n'ont pas été dissous par les silicates.

Abstraction faite des cristaux de titane, des grenailles de

l'oxyde de fer la majeure partie des acides silicique, phosphorique, etc., à une température inférieure à celle à laquelle la réduction de l'oxyde de fer est complète; les laitiers se trouveraient contenir une proportion bien plus forte des corps nuisibles à la qualité des fontes. Pour compenser les frais qu'entraînerait la fabrication des briquettes, on aurait de la fonte plus pure, ayant une valeur plus grande, et en même temps l'uniformité de grosseur et de porosité des matières chargées permettrait d'atteindre une régularité d'allure, et une économie notable dans la consommation de combustible.

fonte, des fragments de combustibles, et des matières terreuses non fondues, les laitiers contiennent des silicates dont les bases sont l'alumine, la chaux, assez souvent la magnésie, quelquefois le protoxyde de manganèse, le protoxyde de fer, les alcalis, l'oxyde de titane, l'oxyde de chrome; des composés formés par le soufre, par le phosphore, par l'arsenic, avec le calcium et probablement aussi avec le manganèse.

Dans les portions des laitiers qui se sont refroidies lentement au contact de l'air, les sulfures, les phosphures et les arséniures sont transformés, au moins en grande partie, en sulfates, en phosphates et en arséniates; plusieurs chimistes éminents ont même signalé l'acide phosphorique dans les parties des laitiers qui n'ont pas été altérées au contact de l'air.

La proportion de silice contenue dans les silicates est très-variable : elle est généralement comprise entre 38 et 44 pour 100 ; les limites extrêmes sont 30 et 60 pour 100. On a cherché à établir une distinction, pour la composition des silicates, entre les laitiers des fourneaux au charbon de bois et ceux donnés par les fourneaux au coke; mais cette distinction n'est pas très-juste; la nature des minerais traités, les dimensions des fourneaux, la pression et la température du vent, la qualité de la fonte qu'on cherche à produire, ont bien plus d'influence sur la composition des silicates que la nature des combustibles employés.

Les laitiers sont attaqués par les acides avec plus ou moins de facilité, suivant la proportion de la silice contenue dans les silicates, et suivant la texture des laitiers eux-mêmes. L'acide chlorhydrique concentré attaque généralement avec assez de facilité les laitiers bien pulvérisés ; quelquefois cependant on n'obtient l'attaque complète qu'après porphyrisation. Lorsqu'on traite un laitier par l'acide chlorhydrique un peu étendu, le soufre, le phosphore, l'arsenic sont entièrement expulsés à l'état de combinaisons hydrogénées; il n'en reste que des traces inappréciables dans la liqueur acide.

L'acide azotique attaque les laitiers plus difficilement que l'acide chlorhydrique ; il transforme partiellement, sinon complétement, les composés du soufre, du phosphore et de l'arsenic en sulfates, phosphates et arséniates. Avec l'eau régale, l'action oxydante est encore plus énergique, et l'attaque des silicates est aussi complète que par l'acide chlorhydrique seul.

[illegible]

[illegible]

[illegible]

la fonte est en général de meilleure qualité lorsqu'on parvient à passer dans les fourneaux une proportion plus grande de castine. Le soufre, le phosphore et l'arsenic sont probablement combinés avec le calcium, car en attaquant le laitier par l'acide chlorhydrique, on ne trouve dans la liqueur acide aucune trace de ces métalloïdes.

Les alcalis n'ont pas encore été cités dans les nombreuses analyses de laitiers qui ont été publiées; ils doivent cependant exister en proportion très-appréciable dans les laitiers obtenus au charbon de bois; il est probable qu'on a reculé devant la longueur des opérations nécessaires pour constater leur présence.

Analyse. — Les grenailles de fonte, les fragments de combustibles, les morceaux de gangues terreuses ou de fondants, les cristaux de titane, sont toujours très-irrégulièrement répartis dans la masse des laitiers; ce n'est pas à l'analyse qu'il faut demander de déterminer leur proportion. Les parties des laitiers qui ont été plus ou moins altérées par le contact de l'air ont une composition différente de celle de la masse fondue sortant du haut fourneau; les sulfures, les phosphures, les arséniures de calcium, de manganèse, etc., sont eux-mêmes disséminés avec très-peu de régularité. Il convient donc de prendre quelques précautions spéciales dans le choix de l'échantillon qui doit être soumis aux opérations analytiques; il faut qu'il représente aussi bien que possible la matière en fusion qui recouvre la fonte dans le creuset.

Supposons que l'échantillon ait été convenablement choisi : l'analyse doit servir à résoudre deux questions bien différentes : 1° quelle est la composition des silicates; 2° quelle proportion de soufre, de phosphore, d'arsenic a pu passer dans les laitiers.

La première de ces deux questions est celle à laquelle on attache ordinairement le plus d'importance; la fluidité des laitiers, leur teneur en fer, indiquées par la composition des silicates, sont en relation évidente avec la bonne marche du fondage, avec la consommation de combustible, avec le rendement des minerais. L'analyse donne à ce sujet aux industriels des renseignements essentiels pour les modifications qu'ils doivent faire subir aux mélanges de minerais et de fondants.

La seconde question a cependant une importance au moins aussi grande, car la valeur commerciale de la fonte obtenue aug-

mente beaucoup lorsqu'on parvient à faire passer dans les laitiers une proportion plus grande des corps nuisibles à la qualité de la fonte ou à celle des fers qui doivent être fabriqués avec la fonte.

L'analyse doit donc être divisée en deux parties distinctes. Dans l'une on détermine la quantité de soufre, de phosphore, d'arsenic, qui se trouvent à l'état de sulfures, de phosphures, d'arséniures ; il est impossible de reconnaître avec quels métaux sont combinés les trois métalloïdes, les silicates étant attaqués, au moins en grande partie, par tous les réactifs qui peuvent dégager le soufre, le phosphore et l'arsenic de leurs combinaisons. Dans la seconde partie on s'occupe seulement de déterminer la composition des silicates.

Première partie de l'analyse.

Détermination du soufre. — On traite 5 grammes de laitier, pulvérisé ou porhyrisé, suivant qu'il est moins ou plus difficilement attaqué par l'acide chlorhydrique ; on recueille les gaz qui se dégagent dans une dissolution ammoniacale de chlorure de cuivre ; on dose le soufre dans le précipité complexe qui se produit dans cette dissolution.

Ces opérations ont été déjà décrites plusieurs fois ; elles ne présentent pour les laitiers aucune difficulté particulière ; la détermination du soufre est même plus exacte, elle est faite avec plus de facilité que pour les fontes et pour les fers. Lorsque le laitier a été convenablement pulvérisé ou porphyrisé, l'attaque par l'acide chlorhydrique se fait lentement ; les gaz se produisent progressivement ; ils arrivent dans la liqueur ammoniacale en bulles peu nombreuses et très-petites ; l'hydrogène sulfuré que contiennent ces bulles n'est mélangé qu'avec une proportion très-faible d'autres gaz, hydrogène, hydrogène arsenié et phosphoré ; il est très-facilement et complétement absorbé par l'ammoniaque.

Dosage du phosphore et de l'arsenic. — La recherche du phosphore et de l'arsenic doit être faite sur 5 ou 6 grammes de laitier bien porphyrisé. On commence par faire chauffer longtemps le laitier sous le moufle et dans une capsule de porcelaine, à la température du rouge sombre. On cherche, par ce grillage prolongé, à faire passer à l'état de phosphates et d'arséniates les phosphures et les arséniures disséminés dans les silicates. On ne peut reconnaître à aucun signe extérieur le moment où cette

transformation est complète; en général, le but qu'on se propose est atteint après deux heures de grillage.

On attaque alors le laitier par l'acide azotique, on évapore à sec, et on traite le résidu par l'acide azotique.

On sépare par filtration la partie insoluble, qui se compose exclusivement ou principalement de silice. La liqueur acide contient la totalité des acides arsénique et phosphorique, alors même qu'une partie des silicates a résisté à l'action de l'acide; cette liqueur renferme, avec les deux acides qu'il s'agit de déterminer, de l'alumine, de la chaux, de la magnésie, des oxydes de fer et de manganèse, etc.

On la traite comme nous l'avons indiqué déjà plusieurs fois; on ajoute un très-faible excès d'acide sulfurique, on chauffe de manière à volatiliser entièrement l'acide azotique, et à expulser la majeure partie de l'eau; on met du sulfate d'ammoniaque dans la dissolution sulfurique concentrée et faiblement acide; on ajoute enfin de l'alcool en très-grand excès. Après une digestion prolongée pendant un jour, on filtre; on étend d'eau, on chasse l'alcool par une douce chaleur, on précipite le fer et le manganèse à l'état de sulfures : on sépare les deux sulfures par filtration. On décompose le sulfhydrate par l'acide chlorhydrique. Dans la liqueur acide on cherche à constater la présence de l'acide phosphorique par addition d'ammoniaque et d'un sel de magnésie ammoniacal; on pèse, s'il y a lieu, le précipité, ou du moins on fait l'estimation de l'acide phosphorique, d'après l'aspect et l'abondance des cristaux de phosphate double qui adhèrent aux parois de la fiole. Dans le précipité de soufre qui est produit par la décomposition du sulfhydrate on cherche à évaluer l'arsenic, en se servant de l'appareil de Marsh.

L'estimation du phosphore est toujours inexacte; l'évaluation de l'arsenic est faite, au contraire, avec une approximation généralement suffisante.

Recherche de l'acide phosphorique. — Il peut être intéressant, dans quelques recherches de métallurgie théorique, de reconnaître si le laitier contient la totalité du phosphore à l'état de phosphures, ou bien s'il renferme en même temps des phosphates. Cette question peut être résolue par les opérations suivantes :

On attaque le laitier porphyrisé, en opérant sur 5 ou 6 gram-

mes, par l'acide chlorhydrique : lorsque la décomposition des silicates paraît être complète, on évapore à sec, on traite le résidu par l'acide azotique, et on filtre ; dans la liqueur azotique on cherche l'acide phosphorique en suivant la marche que nous venons de rappeler.

Ces opérations sont longues et délicates; elles ne donnent qu'un résultat qualitatif; mais ce résultat est certain, en ce sens que si on constate la présence de l'acide phosphorique dans la liqueur acide, on est assuré que le laitier lui-même contient de l'acide phosphorique. Dans ce cas, il resterait encore à démontrer que le laitier renferme des phosphures en même temps que des phosphates.

Il faudrait pouvoir comparer les quantités de phosphate double de magnésie et d'ammoniaque qui sont obtenues dans les deux expériences ; la première (traitement par l'acide azotique, après grillage) donne à l'état de phosphate double la totalité du phosphore ; dans la seconde (traitement du laitier par l'acide chlorhydrique) on expulse d'abord à l'état d'hydrogène phosphoré le phosphore des phosphures métalliques ; on n'obtient, à l'état de phosphate de magnésie et d'ammoniaque que l'acide phosphorique des phosphates. Il est presque toujours impossible de peser ces deux quantités ; souvent même elles sont tellement faibles que la différence, appréciée par estimation, peut être attribuée aux pertes inévitables dans des opérations aussi complexes.

Seconde partie de l'analyse.

Composition des silicates. — On attaque 3 grammes de laitier par l'acide chlorhydrique, en faisant chauffer très-doucement, à 50 ou 60 degrés au plus, jusqu'à ce que la décomposition des silicates paraisse être complète ; on évapore à sec, on traite le résidu par l'acide chlorhydrique un peu étendu ; on laisse l'acide agir pendant plusieurs heures. La silice seule reste insoluble, on la reçoit sur un filtre, et on la pèse après l'avoir lavée à l'eau bouillante, séchée et calcinée. Dans la liqueur acide on effectue les séparations et les dosages de l'alumine, des oxydes de fer et de manganèse, de la chaux et de la magnésie.

Il ne faut pas se préoccuper du soufre, du phosphore et de l'arsenic ; ces corps sont expulsés à l'état de composés hydrogénés pendant l'attaque par l'acide chlorhydrique : c'est là un avantage assez important, au moins pour les laitiers qui renferment une proportion notable de soufre, de phosphore ou d'arsenic. On

doit toujours employer l'acide chlorhydrique de préférence à l'acide azotique, quand bien même le laitier proposé serait facilement attaqué par ce dernier acide[1].

Dans certains cas, il y a lieu de chercher si le laitier contient du titane à l'état d'oxyde ou d'acide titanique. D'après la marche suivie dans l'analyse, le titane se trouve à l'état d'acide titanique avec la silice ; après avoir pesé la silice, on la traite par l'acide sulfurique, et on cherche, par addition d'ammoniaque, si la liqueur sulfurique très-étendue contient une proportion appréciable d'acide titanique. La recherche est qualitative plutôt que quantitative ; les laitiers contiennent toujours très-peu de titane ; une partie de ce métal est certainement perdue dans les opérations qui précèdent la précipitation de l'acide titanique par l'ammoniaque.

Alcalis. — La recherche des alcalis doit être faite sur un poids un peu fort, sur au moins 8 grammes de laitier porphyrisé ; on attaque par l'acide azotique ; on évapore à sec, on reprend par le même acide. On suit alors la marche que nous avons indiquée plusieurs fois ; on sature l'acide par l'ammoniaque ; on lave le précipité, à deux ou trois reprises, par décantation ; on le dissout dans l'acide azotique ; on recommence la précipitation par l'ammoniaque. Les alcalis se trouvent à peu près en totalité dans la liqueur ammoniacale, avec la plus grande partie de la chaux et de la magnésie ; les acides sulfurique, phosphorique, arsénique sont entièrement dans le précipité produit par l'ammoniaque ; ils ne peuvent avoir aucune influence sur la recherche des alcalis.

On évapore à sec la liqueur ammoniacale ; on calcine modérément, pour se débarrasser de l'azotate d'ammoniaque ; on traite le résidu par l'acide oxalique, afin de transformer les azotates en oxalates ; on calcine au rouge et on traite par l'eau : les carbonates alcalins seuls sont dissous ; on les met en évidence en évaporant à sec la dissolution.

Lorsque les alcalis sont en quantité appréciable, il faut encore

[1] L'emploi de l'acide chlorhydrique présente cependant un inconvénient assez grave : il y a perte appréciable de tous les corps contenus dans le laitier ; les chlorures, notamment ceux de fer, de manganèse et d'aluminium, sont entraînés en petite quantité par les vapeurs d'acide chlorhydrique, pendant l'évaporation. Il y a également perte sensible de silice et d'acide titanique.

doser l'acide carbonique dans les carbonates alcalins, pour évaluer les deux alcalis ensemble; il est toujours inutile de les séparer.

État d'oxydation de l'aluminium. — Les laitiers qui renferment comme bases l'alumine et les terres alcalines ont une très-grande fluidité en sortant des hauts fourneaux, alors même qu'ils renferment une proportion négligeable d'oxydes de fer et de manganèse. Il est tout à fait impossible d'obtenir une fusion aussi parfaite de silicates contenant beaucoup d'alumine dans les fours à réverbère, dans lesquels les flammes sont oxydantes, ou bien d'une faible énergie réductrice. Il est possible d'expliquer cette différence par l'élévation beaucoup plus grande de la température dans les hauts fourneaux; cependant cette explication ne peut pas être admise comme suffisante lorsqu'on a examiné avec attention les diverses opérations métallurgiques. On est conduit à comparer le rôle de l'alumine dans les silicates produits dans les hauts fourneaux, à celui du protoxyde de fer dans les scories des fours à réverbère.

Toutes les fois que la majeure partie du fer se trouve amenée dans les scories à l'état de protoxyde, la fluidité est obtenue très-facilement; les mêmes scories deviennent pâteuses, même à une température plus élevée, lorsque le protoxyde de fer peut passer à l'état de peroxyde. L'alumine dans les hauts fourneaux, en présence d'une action réductrice très-énergique, donne des silicates très-fluides; l'alumine dans les réverbères rend les scories pâteuses au même degré que le peroxyde de fer. Il est donc très-probable que l'aluminium ne se trouve pas au même degré d'oxydation dans les laitiers et dans les scories; les laitiers contiennent peut-être le protoxyde d'aluminium, tandis que les scories renferment le sesquioxyde.

Diverses expériences ont été faites pour vérifier jusqu'à quel point cette opinion peut être fondée; on a choisi plusieurs échantillons de laitiers ne renfermant que des traces de protoxyde de fer, de soufre, de phosphore et d'arsenic, assez purs pour être considérés, même au point de vue théorique, comme des silicates contenant comme seules bases l'oxyde ou les oxydes d'aluminium, la chaux et la magnésie. Ces laitiers porphyrisés, chauffés un peu au-dessus du rouge sombre et pendant plusieurs heures, dans un courant d'oxygène, augmentent de poids d'une manière très-notable; l'augmentation varie de 1 1/2 à

3 pour 100 du poids des laitiers ; elle est à peu près proportionnelle à la quantité de l'alumine indiquée par l'analyse.

Ces mêmes laitiers, grillés, chauffés dans des creusets brasqués, à la température des essais de fer, donnent des culots dont les poids reproduisent presque exactement ceux des laitiers mis en expérience.

Ces faits ne peuvent être expliqués que par une peroxydation de l'oxyde d'aluminium dans le courant d'oxygène, et par une réduction pendant la fusion au creuset brasqué. Les expériences faites jusqu'à présent ne sont pas assez nombreuses pour qu'on puisse en déduire comme conclusion certaine l'existence du protoxyde d'aluminium dans les laitiers ; elles tendent du moins à la faire considérer comme très-probable.

SCORIES.

On obtient dans les usines une très-grande diversité de scories, toutes contenant une forte proportion d'oxydes de fer. On peut distinguer : les scories des forges catalanes ; les scories de finage et de mazéage ; les scories ou crasses des fours à puddler et à rechauffer ; les scories produites dans l'affinage de la fonte dans des petits foyers, etc. La description de leurs caractères extérieurs ne présenterait aucun intérêt général ; nous ne citerons même qu'un très-petit nombre d'exemples numériques de leur composition.

Les scories sont généralement des silicates très-basiques, contenant des proportions de silice très-variables, de 12 à 30 pour 100. Les scories des forges catalanes sont les moins basiques ; elles renferment ordinairement de 28 à 30 pour 100 de silice ; cependant quelques scories de puddlage contiennent exceptionnellement jusqu'à 46 pour 100 de silice. Les bases sont les protoxydes de fer et de manganèse, le peroxyde de fer, l'alumine, la chaux et la magnésie. Le protoxyde de fer est ordinairement en proportion dominante.

Les scories contiennent des acides sulfurique, phosphorique, arsénique, quelquefois seulement à l'état de traces, quelquefois aussi en proportion assez notable.

Elles sont toutes attaquées avec assez de facilité par l'acide chlorhydrique, par l'eau régale, par l'acide azotique. Lorsque ces

acides sont concentrés, la silice se sépare rapidement sous forme de gelée.

Nous citerons quelques exemples de la composition de diverses scories, mais en donnant seulement les nombres qui se rapportent aux silicates; nous n'indiquons pas les proportions des acides du soufre, du phosphore et de l'arsenic; ces proportions sont trop variables; les résultats obtenus dans quelques analyses isolées ne peuvent avoir aucun intérêt.

	(1)	(2)	(3)	(4)	(5)
Silice	29,00...	23,00...	21,00...	19,80...	36,80
Alumine	3,20...	1,00...	0,50...	1,20...	1,50
Protoxyde de fer	37,70...	44,60...	70,20...	74,00...	61,00
Protoxyde de manganèse	17,60...	28,00...	3,50...	3,60...	»
Chaux	8,60...	2,10...	4,30...	1,80...	»
Magnésie	1,30...	1,00...	» ...	» ...	»
	97,40	99,70	99,50	100,40	99,30

(1) Scories des forges catalanes de l'Ariége, dans lesquelles on traite les minerais de fer de la mine de *Rancié*. Elles sont presque vitreuses, d'un vert foncé; elles contiennent une partie du fer à l'état de peroxyde; on n'a pas déterminé dans l'échantillon analysé la proportion de peroxyde; elle doit être assez forte, d'après les nombres portés au tableau.

(2) Scories de mazéage des forges d'*Allevard* (Isère). Les fontes soumises à l'opération contiennent du silicium et du manganèse; ces deux corps passent à peu près en totalité dans les scories de l'opération; les fontes mazées en contiennent à peine des traces.

(3) Scories d'affinage (par le procédé *Rivois*) des fontes d'*Allevard*, obtenues dans les aciéries de l'Isère. Elles sont d'un vert très-foncé, un peu vitreuses; leur texture est presque cristalline.

(4) Scories de mazéage des forges de la Nièvre. On traite dans ces usines des fontes obtenues au charbon de bois, contenant principalement du silicium. Le mazéage, qui précède l'affinage proprement dit, enlève aux fontes presque tout le silicium qu'elles renferment. Ces scories sont d'un vert foncé, très-fluides.

(5) Scories de puddlage, obtenues dans une usine anglaise, dans l'affinage de fontes assez impures; ces scories contiennent une assez forte proportion d'acide phosphorique.

Analyse. — Les scories sont presque toujours très-riches en fer; on a cherché dans plusieurs usines à les utiliser, soit en les

repassant dans les hauts fourneaux, soit en les employant dans les fours à puddler. L'examen de ces scories au laboratoire ne doit être fait que dans un but déterminé; la marche qu'il convient de suivre pour l'analyse dépend principalement de l'usage auquel les scories sont destinées.

Lorsque les scories doivent être perdues, il est assez intéressant de déterminer approximativement leur composition, afin de reconnaître si les corps contenus sont en proportion convenable pour permettre aux scories d'acquérir la fluidité nécessaire. Il s'agit surtout de vérifier si pendant l'opération on est parvenu à faire passer dans les scories une proportion notable des corps nuisibles à la qualité du fer, notamment du phosphore et de l'arsenic que renferment les fontes.

Les ouvriers reconnaissent aisément ce qu'il convient d'ajouter aux scories pour leur donner la fluidité; la seule partie réellement utile de l'analyse est la recherche du phosphore et celle de l'arsenic.

Pour les scories qui doivent être employées dans les fours à puddler, il est essentiel de déterminer assez exactement la proportion des acides sulfurique, phosphorique, arsénique, afin de pouvoir reconnaître dans quelles limites l'affinage enlève à la fonte les corps nuisibles à la qualité des fers. Alors même qu'on ne cherche pas à se rendre compte de la purification par les scories, il est toujours indispensable de démontrer, par des recherches qualitatives, que les scories ne renferment pas une trop grande quantité de soufre, de phosphore et d'arsenic; l'addition de scories trop impures peut influer d'une manière fâcheuse sur les qualités des fers puddlés.

Il est aussi assez important de déterminer la composition des silicates, afin de reconnaître dans quel sens il convient de la modifier, soit pour diminuer le *déchet* pendant l'opération, soit pour augmenter l'action oxydante et l'action purifiante que les scories exercent sur la fonte.

Il n'est pas très-utile d'évaluer la proportion de peroxyde de fer que contiennent les scories; on peut la faire varier pendant l'opération, et dans des limites très-étendues, en réglant le feu de manière que les flammes soient plus ou moins oxydantes. L'évaluation du peroxyde de fer ne peut avoir de l'intérêt que pour des études théoriques sur le puddlage.

Les scories qui sont destinées aux hauts fourneaux doivent être analysées avec le plus grand soin; il importe de connaître leur composition, la proportion des acides sulfurique, phosphorique, arsénique, qu'elles renferment. Ces indications sont indispensables pour qu'on puisse régler convenablement les fondants, pour qu'on puisse écarter les scories trop impures. Leur analyse n'est du reste qu'une partie des opérations auxquelles les scories doivent être soumises au laboratoire. Il faut chercher à constater, par des expériences nombreuses, quelle influence ont sur la qualité de la fonte divers procédés de préparation des scories, employés dans quelques usines; tels, par exemple, que la calcination au rouge dans une atmosphère oxydante; la fusion partielle; le mélange intime avec de la chaux, ou avec du carbonate de chaux et de l'argile.

Nous ne devons nous occuper ici que de l'analyse. Prenons pour exemple l'examen des scories destinées à être fondues dans les hauts fourneaux. L'analyse se divise en deux parties : on commence par l'évaluation des acides du soufre, du phosphore et de l'arsenic; on détermine ensuite la composition des silicates.

Détermination de l'acide sulfurique. — On attaque 4 grammes de scorie par l'acide chlorhydrique ; on étend de beaucoup d'eau, et on laisse en repos pendant plusieurs jours, afin de permettre à la silice de se déposer en grande partie. On sépare la silice par décantation et par filtration ; dans la liqueur, on verse du chlorure de barium. Le précipité est composé principalement de sulfate de baryte ; on peut négliger, sans erreur appréciable, la faible quantité de sulfates de fer, d'alumine, etc., que le sulfate de baryte entraîne dans sa précipitation ; mais on doit craindre la présence d'un peu de silice.

Après avoir lavé longtemps le précipité, on le calcine au rouge sombre et on le pèse. On le fait ensuite chauffer à l'ébullition dans une dissolution concentrée de carbonate de soude; on lave à l'eau bouillante la partie insoluble; on la dissout dans l'acide chlorhydrique faible. Dans la liqueur, filtrée si cela est nécessaire, on précipite la baryte par quelques gouttes d'acide sulfurique; on pèse le nouveau précipité de sulfate de baryte, et on compare les deux poids obtenus. S'ils présentent une différence appréciable, on doit l'attribuer à la silice entraînée dans la première précipi-

tation; on prend alors pour calculer l'acide sulfurique le poids du second précipité.

Évaluation des acides phosphorique et arsénique. — La recherche de ces deux acides ne peut être faite que sur un poids assez faible, sur 2 ou sur 3 grammes au plus. La scorie porphyrisée est attaquée par l'acide azotique; la liqueur est évaporée à sec; le résidu est traité par l'acide azotique. Il faut se servir, pour cette dernière partie de l'opération, d'un acide très-étendu d'eau, et le faire agir à une douce chaleur pendant douze heures au moins. En prolongeant ainsi l'action d'un acide très-faible, on arrive certainement à dissoudre la totalité des deux acides qu'on cherche à déterminer, tout en laissant insoluble une grande partie de l'oxyde de fer.

La liqueur azotique contenant un peu d'alumine, de chaux et de magnésie, on doit lui appliquer la série d'opérations que nous avons exposée tant de fois : ajouter un faible excès d'acide sulfurique; expulser par l'évaporation la majeure partie de l'eau et la totalité de l'acide azotique; faire digérer avec un peu de sulfate d'ammoniaque et avec beaucoup d'alcool; filtrer, ajouter de l'eau; chasser l'alcool par la chaleur; précipiter le fer à l'état de sulfure par l'ammoniaque et le sulfhydrate. Ce précipité de sulfure est assez abondant, et son lavage est très-long; il doit être fait avec de l'eau chargée de sulfhydrate.

Le sulfure de fer retient toujours une petite quantité de tous les sels solubles qui se trouvent dans la liqueur sulfhydratée; il en résulte, pour l'arsenic et pour le phosphore, une perte appréciable. Cette perte peut être considérée comme proportionnelle au volume du précipité de sulfure; il est donc très-important de prendre les précautions que nous avons indiquées pour les premières parties des opérations, et de chercher à laisser insoluble la majeure partie du peroxyde de fer lorsqu'on traite par l'acide azotique le résidu de la première évaporation à siccité.

Lorsqu'on a obtenu la dissolution sulfhydratée, qui ne contient plus que l'acide phosphorique et le sulfure d'arsenic, avec des sels ammoniacaux, on décompose le sulfhydrate par l'acide chlorhydrique; on cherche l'arsenic dans le précipité, en se servant de l'appareil de Marsh; on traite la liqueur chlorhydrique par l'ammoniaque et par un sel double de magnésie et d'ammoniaque. On calcule les acides arsénique et phosphorique d'après

l'intensité des taches arsenicales, d'après le poids ou d'après la simple estimation du phosphate de magnésie.

Composition des silicates. — On ne doit commencer cette partie des opérations qu'après avoir terminé les recherches que nous venons d'exposer; on sait donc si les trois acides sont en quantités telles qu'on doive en tenir compte dans les séparations et dans les dosages des oxydes. Nous prendrons le cas le plus ordinaire: les acides sulfurique et arsénique sont en proportion tout à fait négligeable; l'acide phosphorique seul est en quantité notable.

On attaque 4 grammes de scorie par l'acide azotique, on évapore à sec, on reprend par l'acide chlorhydrique. On pèse la silice avec les précautions convenables. Il est généralement inutile de chercher si elle renferme de l'acide titanique ou de l'acide tungstique.

On traite la liqueur acide par l'ammoniaque en excès; il ne reste dans la dissolution ammoniacale que des traces de chaux et de magnésie. On verse dans cette dissolution, et successivement, de l'oxalate d'ammoniaque et du phosphate de soude. On conserve les deux précipités s'ils sont en quantité appréciable.

Le précipité produit par l'ammoniaque est traité par l'acide sulfurique un peu étendu, et en très-faible excès. On chauffe doucement pour expulser l'eau, on ajoute du sulfate d'ammoniaque et de l'alcool. Les sulfates insolubles, lavés avec de l'alcool, sont mis dans une dissolution un peu concentrée de carbonate de soude; on chauffe à 100 degrés pendant vingt-quatre heures; on lave longtemps la partie insoluble avec de l'eau bouillante.

Les oxydes et carbonates sont calcinés, et traités par l'hydrogène au rouge. La matière est mise en digestion dans de l'eau acidulée par l'acide chlorhydrique; l'alumine reste seule indissoute; on la pèse après calcination. Dans la liqueur acide, on précipite le fer et le manganèse à l'état de sulfures par l'hydrogène sulfuré et par l'ammoniaque. On précipite ensuite la chaux par l'oxalate, et la magnésie par le phosphate de soude.

D'un autre côté, on cherche le fer et le manganèse qui ont été dissous dans l'alcool; on chasse l'alcool par la chaleur, après avoir ajouté de l'eau, on verse de l'ammoniaque et du sulfhydrate. Les deux précipités de sulfures métalliques sont réunis, dissous par l'acide chlorhydrique; le fer est peroxydé par l'action de l'acide azotique. La liqueur acide est traitée par l'ammoniaque; les deux

oxydes sont précipités. Ils sont pesés ensemble après calcination. Il reste enfin à faire l'évaluation de l'oxyde de manganèse, en traitant les oxydes calcinés, et porphyrisés, par l'acide chlorhydrique, et en recevant le chlore dans une liqueur chlorhydrique contenant de l'acide sulfureux et du chlorure de barium.

Nous n'avons rappelé cette série d'opérations que pour montrer combien l'analyse des scories exige de temps et de soins, lorsqu'on cherche à la faire avec un peu d'exactitude. On ne doit l'entreprendre que dans un petit nombre de cas spéciaux. Presque toujours on se contente de résultats approximatifs. Ainsi, par exemple, pour la composition des silicates, on néglige les acides phosphorique, arsénique, sulfurique. Les seules opérations qu'on ne puisse abréger sont celles dans lesquelles on évalue ces trois acides.

CADMIES.

On donne le nom de *cadmies* aux dépôts qui se forment au-dessous du gueulard dans les hauts fourneaux dans lesquels on passe des minerais zincifères. Ces dépôts sont très-irréguliers; ils s'accroissent par couches successives, et prennent souvent des dimensions considérables lorsqu'on ne parvient pas à les détacher des parois à mesure qu'ils se produisent. Ils sont formés presque exclusivement, ou du moins principalement, d'oxyde de zinc à texture cristalline, mais ils contiennent, en outre, les corps les plus divers, très-irrégulièrement mélangés. Il est facile de se rendre compte de leur mode de formation.

L'oxyde de zinc contenu dans les minerais de fer n'est réduit complétement qu'à une petite distance des tuyères; le métal se volatilise, mais sa vapeur, entraînée par le courant gazeux, se trouve en contact avec l'acide carbonique, avec la vapeur d'eau, qui sont en proportion assez grande dans les parties supérieures du fourneau. Le zinc métallique repasse presque en totalité à l'état d'oxyde, qui s'attache aux parois.

Les minerais zincifères contiennent presque toujours du plomb, du soufre, de l'arsenic. Le plomb se comporte à peu près comme le zinc; une faible partie peut arriver jusque dans le creuset et traverse les joints des briques ou des pierres. On trouve du plomb métallique jusque sous les voûtes sur lesquelles les constructions sont établies. La plus grande partie du plomb se vaporise, se con-

dense en même temps que l'oxyde de zinc, soit en gouttelettes métalliques, soit à l'état de combinaisons diverses, notamment à l'état de sulfure.

Le soufre contenu dans les minerais à l'état de sulfures et de sulfates ne passe pas en entier dans la fonte et dans les laitiers; il s'en volatilise toujours une partie à l'état d'hydrogène sulfuré, d'acide sulfureux, de soufre libre. Ces gaz et vapeur agissent, au moins partiellement, sur l'oxyde de zinc, sur le plomb et sur le zinc métalliques, en même temps que l'acide carbonique.

Il en résulte que le dépôt principal d'oxyde de zinc cristallisé est accompagné de composés divers : de plomb métallique et de sulfure de plomb, peut-être de sulfite et de carbonate de plomb; de sulfure, de carbonate, de sulfite de zinc.

Les matières fines des charges, gangues terreuses, minerai imparfaitement réduit, cendres des combustibles, sont également entraînées par les gaz, et partiellement arrêtées par les dépôts d'oxyde de zinc. Lorsque les minerais contiennent quelques mouches de pyrite arsenicale, cette pyrite est en partie décomposée par la vapeur d'eau; il se produit un peu d'acide arsénieux, et cet acide doit se trouver également dans les cadmies, combiné avec l'oxyde de zinc ou avec d'autres oxydes.

Nous sommes entré dans ces détails pour faire comprendre combien la composition des cadmies doit être variable, et pour montrer que l'analyse complète d'un pareil produit ne peut présenter aucun intérêt véritable. L'examen des cadmies au laboratoire est quelquefois utile, lorsqu'on sait à quel usage ces produits doivent servir; mais alors il ne s'agit pas de déterminer la nature et la proportion de tous les corps contenus, on cherche seulement à reconnaître quelle valeur les cadmies peuvent avoir pour un but déterminé.

Les cadmies contiennent ordinairement de 75 à 90 pour 100 d'oxyde de zinc, et peuvent être considérées comme des minerais de zinc très-riches. A ce point de vue, leur analyse doit être faite comme celle des calamines; on s'attache particulièrement à la détermination exacte de l'oxyde de zinc, de l'oxyde de fer, de l'oxyde de plomb et des sulfures métalliques. On ne peut pas tenir compte du plomb métallique, qui est très-irrégulièrement disséminé, et qui d'ailleurs est séparé mécaniquement dans les usines avant que les cadmies soient livrées au traitement pour zinc.

Nous citerons quelques exemples numériques de la composition des cadmies. Les analyses ont été faites au point de vue spécial que nous venons d'indiquer, dans le but de reconnaître la valeur de ces produits pour la fabrication du zinc.

	(1)	(2)	(3)
Oxyde de zinc	77,00	91,00	82,69
Oxyde de fer	5,50	1,10	5,70
Oxyde de plomb,	10,00	5,00	6,40
Chaux	3,40	»	1,20
Sable et argile	3,60	1,70	2,50
Perte au grillage	0,40	1,00	1,20
	99,90	99,80	99,60

(1) *Cadmies de l'usine de Varigney* (près de Plombières). — On traite dans l'usine des minerais hydratés provenant de l'altération des pyrites. Ces minerais ne contiennent plus de soufre et d'arsenic à l'état de sulfures ou de pyrite arsenicale ; les cadmies ne renferment que des traces indosables de soufre et d'arsenic.

(2), (3) *Cadmies de l'usine de Sclessin*, près de Liége (Belgique). — Elles sont assez compactes, d'une teinte légèrement verdâtre ; leur texture est cristalline ; on distingue des cristaux très-nets d'oxyde de zinc dans quelques géodes de très-petites dimensions. Les minerais traités proviennent de l'altération, par les agents atmosphériques, de vastes amas de sulfures métalliques, pyrite de fer, galène et blende. Dans certaines parties des exploitations, l'altération des sulfures n'est pas complète ; on reconnaît dans les cadmies des zones assez minces contenant une proportion appréciable de sulfures de zinc et de plomb. Lorsqu'on examine avec attention la masse entière des cadmies, cassées en morceaux, on peut se convaincre que la proportion des sulfures métalliques est extrêmement faible. On doit l'attribuer à la grande quantité de vapeur d'eau que contiennent les gaz sortant du gueulard, et à la température encore assez élevée qui règne au point du fourneau auquel se forme le dépôt.

Analyse. — Nous ne présenterons maintenant que des observations générales sur l'analyse des cadmies ; dans la plupart des cas on doit les traiter comme des calamines provenant de l'altération des blendes ; nous devons renvoyer nos lecteurs aux détails que nous donnerons à ce sujet dans le quatrième volume,

chapitre du zinc. L'examen complet des cadmies, lorsqu'on ne connaît pas l'usage spécial auquel ces produits sont destinés, est un simple exercice de chimie analytique. A ce point de vue seulement il nous paraît utile de tracer en peu de mots la marche qu'il convient de suivre dans l'analyse.

Les cadmies peuvent contenir des oxydes, des sulfures, des sulfites, peut-être même des sulfates, des carbonates, des arsénites, de fer, de plomb, de zinc, d'alumine, de chaux, de magnésie; du sable fin, de l'argile; une petite quantité de sels alcalins, notamment des sulfates, des carbonates, des phosphates et des silicates; des fragments de combustibles, coke ou charbon de bois. Nous ne parlerons pas des matières et des acides organiques qui se trouvent dans certaines cadmies déposées dans les fourneaux dans lesquels on emploie des combustibles non carbonisés; il serait alors impossible d'effectuer une analyse un peu exacte.

Nous supposons que le plomb métallique est entièrement séparé par le tamisage; nous admettons qu'on a obtenu, à l'état de poudre presque impalpable et parfaitement homogène, un poids de cadmies suffisant pour les nombreuses opérations dont se compose l'analyse complète. Les diverses séries d'opérations sont les suivantes :

1° *Recherche du soufre.* — Le soufre peut se trouver sous trois états : sulfures, sulfites et sulfates; on arrive assez facilement à déterminer la totalité du soufre, à doser l'acide sulfurique qui existe dans l'échantillon proposé; il est au contraire très-difficile d'évaluer approximativement l'acide sulfureux, et, par suite, de reconnaître quelle proportion de soufre se trouve à l'état de sulfures.

Acide sulfurique. Pour doser l'acide sulfurique, on traite 5 grammes de cadmie par l'acide chlorhydrique un peu étendu; dans la liqueur acide on verse du chlorure de barium; le précipité est ordinairement très-peu abondant; il faut cependant le purifier avec les précautions les plus grandes, car il est produit dans une liqueur qui renferme un grand nombre de sels; il est important d'obtenir le sulfate de baryte tout à fait pur, afin de pouvoir calculer avec une approximation convenable l'acide sulfurique contenu dans la matière proposée.

Soufre total. On traite 5 grammes de cadmie par l'eau régale bouillante; lorsque l'attaque est terminée, on étend d'eau, on ajoute de la

potasse caustique en faible excès, puis de 30 à 35 grammes de carbonate de soude; on fait arriver du chlore pendant quelques minutes, et on porte à 100 degrés pendant plusieurs heures. On est alors à peu près certain d'avoir la totalité du soufre à l'état d'acide sulfurique dans la liqueur alcaline. On sépare la partie non dissoute; on acidifie la liqueur par l'acide chlorhydrique; on verse du chlorure de barium; on lave et on purifie le sulfate de baryte avec les précautions ordinaires. En comparant les deux poids de sulfate de baryte, obtenus dans ces deux séries d'expériences, on peut calculer assez exactement le soufre des sulfures et le soufre des sulfites.

On peut obtenir avec quelque approximation l'acide sulfureux combiné avec les oxydes dans la cadmie, en utilisant l'action oxydante qu'une dissolution de chlore exerce sur les sulfites. On met 5 grammes de cadmie dans une grande fiole, contenant au moins deux litres d'eau; on fait arriver un courant très-lent de chlore, en agitant très-fréquemment, de manière à tenir les matières presque constamment en suspension dans le liquide. Acide sulfureux.

En quelques heures les sulfites sont transformés en sulfates; les sulfures sont partiellement attaqués, avec formation de chlorures et séparation du soufre; il ne se produit pas une quantité appréciable d'acide sulfurique par l'action du chlore sur les sulfures.

Lorsqu'on suppose que la transformation de l'acide sulfureux est achevée, on acidifie peu à peu par l'acide chlorhydrique; on chauffe doucement pour chasser le chlore en excès; on filtre, et on verse du chlorure de barium dans la liqueur filtrée. On pèse le sulfate de baryte, après l'avoir lavé, purifié et calciné. En comparant le poids obtenu à celui du sulfate de baryte qui a été donné par la première série d'opérations, on obtient l'acide sulfurique auquel l'action du chlore a donné naissance; on le considère comme provenant entièrement de l'acide sulfureux des sulfites.

On conçoit aisément que ce procédé d'évaluation de l'acide sulfureux laisse beaucoup à désirer; il n'est pas rigoureusement démontré que les sulfures métalliques, en présence du chlore et de l'acide chlorhydrique, ne donnent pas un peu d'acide sulfurique. Le nombre obtenu n'est qu'approximatif; on ne doit même considérer comme certaine la présence des sulfites

dans la cadmie que dans le cas où les expériences précédentes indiquent une proportion notable d'acide sulfureux.

2° *Détermination de l'acide carbonique.* — On traite 4 ou 5 grammes de cadmie par l'acide chlorhydrique un peu étendu ; on recueille l'acide carbonique dans une dissolution ammoniacale de chlorure de barium ; on calcule l'acide carbonique d'après le poids du carbonate de baryte précipité. La proportion d'acide carbonique est généralement faible, et le carbonate de baryte adhère presque en totalité aux parois du flacon. Lorsque ce fait se présente, il faut laver entièrement, par décantations, le carbonate qui s'est déposé dans la liqueur ammoniacale, le dissoudre dans l'acide chlorhydrique très-étendu, et précipiter la baryte par l'acide sulfurique ; on calcule alors l'acide carbonique d'après le poids du sulfate de baryte [1].

3° *Recherche de l'arsenic.* — On traite 1 gramme de cadmie par l'acide sulfurique faible, en ayant soin de n'employer qu'un très-faible excès d'acide ; on fait chauffer pendant quelques heures, à 40 ou à 50 degrés au plus. Après refroidissement, on verse le liquide acide dans un appareil de Marsh ; on évalue l'arsenic d'après l'intensité des taches produites sur une surface de porcelaine. Le plomb gêne un peu dans la dernière partie de ces opérations ; en se déposant à l'état métallique à la surface du zinc il rend le dégagement d'hydrogène un peu irrégulier.

On évite assez bien cette difficulté en se servant d'un appareil de Marsh de grandes dimensions. On obtient ainsi l'arsenic lui-même, mais on ne possède aucune indication sur son état chimique dans la cadmie. On peut admettre qu'il se trouve à l'état d'acide arsénieux, d'après le mode de formation des dépôts dans les hauts fourneaux.

4° *Recherche des alcalis.* — On doit opérer sur 20 grammes au moins ; on les fait digérer dans un volume d'eau un peu grand, de 1 litre 1/2 à 2 litres, pendant vingt-quatre heures, en agitant fréquemment. On lave un peu la partie insoluble ; il est inutile de pousser très-loin le lavage, car les alcalis sont certainement en

[1] La détermination de l'acide carbonique n'est pas ordinairement influencée d'une manière appréciable par la présence des sulfites dans la cadmie. Il est, du reste, prudent de traiter séparément un poids un peu fort de cadmie par l'acide chlorhydrique, et de chercher à reconnaître s'il se dégage de l'acide sulfureux en quantité notable. Dans ce cas, la détermination de l'acide carbonique n'est pas obtenue très-exacte ; le carbonate de baryte peut retenir un peu de sulfite de baryte.

quantité extrêmement faible. On mesure le volume du liquide; on en consacre une portion à des recherches qualitatives, l'eau pouvant dissoudre, avec les sels alcalins, une certaine quantité de sulfite de zinc, peut-être de sulfite de chaux.

Pour ces recherches qualitatives, on concentre la liqueur par évaporation, on acidule par l'acide chlorhydrique et on chauffe doucement; le dégagement d'acide sulfureux, facilement reconnaissable à son odeur, démontre parfaitement la présence des sulfites. Lorsqu'il ne se dégage aucun gaz au moment où on ajoute l'acide chlorhydrique, on ne doit pas en conclure l'absence des sulfites solubles dans l'eau dans les cadmies; l'évaporation du liquide étant faite au contact de l'air, les sulfites ont pu être transformées en sulfates. Il faut donc, dans les deux cas, continuer les recherches qualitatives.

On ajoute de l'acide acétique à la liqueur chlorhydrique; on sature presque complétement les deux acides par l'ammoniaque; on fait arriver un courant rapide d'hydrogène sulfuré.

Le zinc seul est précipité à l'état de sulfure; on reconnaît aisément ce composé, alors même qu'une portion de l'hydrogène sulfuré, décomposée par le contact de l'air, laisse déposer du soufre. Après avoir séparé le précipité, on met dans la liqueur acétique de l'oxalate d'ammoniaque en cristaux; on laisse en repos pendant vingt-quatre heures. Les cadmies renfermant très-rarement de la magnésie, il n'y a pas lieu de poursuivre les recherches; il suffirait d'ailleurs de décanter la liqueur claire et de la traiter par l'ammoniaque et par le phosphate de soude.

Nous distinguerons deux cas pour la détermination des alcalis :

1° Les recherches que nous venons d'indiquer démontrent l'absence des sulfites et des sels de zinc, de chaux, de magnésie; la dissolution dans l'eau ne renferme que des sels alcalins.

2° Cette dissolution contient, outre les sels alcalins, des sels de zinc, de chaux et peut-être de magnésie.

Premier cas.

Dans le premier cas, les opérations sont assez simples : on ajoute un peu d'acide sulfurique à la dissolution dans l'eau; on évapore à sec, en achevant l'évaporation dans un creuset de platine taré; on pèse exactement; on calcine au rouge très-vif, en réitérant la calcination jusqu'à ce qu'il n'y ait plus perte de poids. On dissout les sulfates dans l'eau; on acidule par l'acide chlor-

hydrique; on détermine l'acide sulfurique en le pesant à l'état de sulfate de baryte. On a par différeuce les alcalis.

Second cas. Dans le second cas, au contraire, les opérations sont un peu longues ; on a quelque intérêt à évaluer l'oxyde de zinc, la chaux et la magnésie, en même temps que les alcalis. On doit procéder à peu près comme pour les recherches qualitatives.

On acidifie par l'acide chlorhydrique, et on chauffe assez longtemps pour expulser l'acide sulfureux : on ajoute de l'acide acétique ; on sature presque complétement par l'ammoniaque ; on précipite le zinc à l'état de sulfure par l'hydrogène sulfuré, dans la liqueur, qui renferme très-peu d'acide acétique libre. On reçoit le sulfure de zinc sur un filtre ; on le transforme en oxyde par grillage, et on le pèse.

On précipite ensuite la chaux par l'oxalate d'ammoniaque ; on pèse la terre alcaline à l'état de sulfate. Après avoir séparé le précipité d'oxalate de chaux, on évapore à siccité et on calcine doucement le résidu, afin d'expulser la majeure partie des sels ammoniacaux et la totalité de l'acide acétique. Le résidu calciné peut contenir encore un peu d'ammoniaque, car la dissolution qui a été obtenue en traitant les cadmies par l'eau renferme une certaine quantité d'acide sulfurique. Il est donc impossible de suivre la marche indiquée pour le premier cas, c'est-à-dire de transformer en sulfates, de doser l'acide sulfurique, afin d'évaluer les alcalis par différence.

Le résidu calciné peut d'ailleurs contenir un peu de magnésie. On traite le résidu par un peu d'acide sulfurique ; on évapore à sec ; on calcine les sulfates au rouge ; on les dissout dans l'eau faiblement acidulée par l'acide azotique ; on ajoute de l'azotate de baryte, tant qu'il se produit un précipité. Après l'avoir séparé par filtration, et purifié absolument comme s'il s'agissait de doser l'acide sulfurique, on réunit toutes les liqueurs azotiques, qui renferment alors les alcalis, un peu de magnésie et de baryte, un peu d'ammoniaque, et qui ne contiennent pas d'autre acide que l'acide azotique. On évapore cette liqueur à sec avec de l'acide oxalique, en répétant deux ou trois fois l'addition d'acide oxalique, et l'évaporation à sec.

Lorsque tout l'acide azotique est expulsé, on calcine au rouge le résidu de la dernière évaporation ; on le traite ensuite par l'eau. Dans la partie insoluble, on cherche seulement la magné-

sie ; les alcalis se trouvent seuls dans la dissolution dans l'eau, à l'état de carbonates.

On dissout la magnésie et la baryte dans l'acide chlorhydrique ; on précipite la baryte par l'acide sulfurique ; après séparation du précipité, on ajoute de l'acide sulfurique en faible excès ; on évapore à sec, on pèse le sulfate de magnésie calciné.

A la dissolution des carbonates alcalins, on ajoute un peu d'acide sulfurique ; on évapore à sec ; on calcine le résidu jusqu'au rouge très-vif dans un creuset de platine taré ; on pèse les sulfates neutres ; on les dissout dans l'eau, et on dose l'acide sulfurique ; on déduit par différence la somme du poids des alcalis ; on peut même calculer la soude et la potasse.

5° *Dosage des métaux et des matières terreuses.* — Les alcalis sont généralement en quantité tellement faible, qu'il est permis de ne pas tenir compte de leur présence pour les séparations et pour les dosages du zinc, du plomb, etc.

On attaque 5 grammes de cadmie par l'acide azotique très-étendu ; on fait chauffer pendant au moins vingt-quatre heures à 75 ou 80 degrés ; on lave longtemps la partie insoluble avec de l'eau acidulée par l'acide azotique. En opérant avec ces précautions, on peut être assuré d'avoir dans la liqueur azotique la totalité du zinc, du plomb, du fer, de l'alumine, de la chaux, de la magnésie, en laissant insolubles le quartz et l'argile. L'argile est toujours un peu attaquée par l'acide azotique, ce qui fait passer dans la liqueur acide un peu d'alumine et même un peu de silice. On néglige la silice qui est dissoute.

On pèse la partie indissoute, après l'avoir calcinée. Il est inutile de l'analyser ; on reconnaît assez facilement à la loupe, ou bien en frottant entre les doigts, si cette matière contient du quartz, ou si elle ne renferme que de l'argile.

On évapore à sec la liqueur azotique, après lui avoir ajouté de l'acide sulfurique en quantité suffisante pour saturer tous les oxydes ; on doit chauffer peu à peu jusqu'au rouge sombre, et tenir le résidu à ce degré de chaleur tant qu'on voit se dégager quelques vapeurs blanches d'acide sulfurique. On laisse refroidir et on traite par l'eau ; il faut laver seulement par décantations la partie insoluble ; comme la liqueur ne devient jamais parfaitement claire, on doit la faire passer sur un filtre, et laver le filtre après chaque décantation. La partie insoluble dans l'eau est im-

prégnée d'acide sulfurique; on recommence l'évaporation à sec, la calcination au rouge sombre et le traitement par l'eau. On reçoit alors sur le filtre la totalité de la matière insoluble.

La liqueur contient, à l'état de sulfates, l'oxyde de zinc, la magnésie, un peu d'alumine, d'oxydes de fer et de plomb, de chaux. On la traite par l'ammoniaque et par le carbonate d'ammoniaque. Ces réactifs précipitent l'alumine, l'oxyde de fer, la chaux, l'oxyde de plomb; la liqueur ammoniacale ne contient plus que l'oxyde de zinc et la magnésie. Le précipité donné par l'ammoniaque et par le carbonate est réuni aux sulfates insolubles dans l'eau.

On obtient ainsi : d'un côté une liqueur ammoniacale renfermant l'oxyde de zinc et la magnésie; de l'autre une matière complexe qui contient, à l'état de sulfates, d'oxydes et de carbonates, les oxydes de plomb et de fer, l'alumine et la chaux. Ces deux parties doivent être traitées séparément.

Liqueur ammoniacale.

On acidifie légèrement la liqueur par l'acide acétique; on précipite successivement le zinc par l'hydrogène sulfuré, la magnésie par l'ammoniaque et par le phosphate de soude.

On pèse le zinc à l'état d'oxyde, et la magnésie à l'état de phosphate.

Matière insoluble.

La matière insoluble dans l'eau est composée de sulfate de plomb, de sulfate de chaux et de sous-sulfate de fer; le précipité donné par l'ammoniaque et par le carbonate contient la petite quantité des oxydes de plomb et de fer, de chaux et d'alumine, dont les sulfates avaient été dissous par l'eau. On a donc sur le filtre la totalité des oxydes de fer et de plomb, de l'alumine et de la chaux.

On sèche à 100 degrés; on sépare aussi bien que possible la matière du papier; on brûle ce dernier.

Les cendres et la matière détachée du filtre sont traitées par une dissolution un peu concentrée de carbonate de soude, à la température de l'ébullition. La partie indissoute est lavée à l'eau bouillante, et traitée par l'acide chlorhydrique étendu. Dans cette liqueur, le plomb est précipité à l'état de sulfure par l'hydrogène sulfuré; le sulfure est ensuite transformé en sulfate. On calcule l'oxyde de plomb d'après le poids du sulfate neutre.

La liqueur est chauffée à l'ébullition, filtrée lorsque le soufre est rassemblé, et traitée par l'acide azotique pour la peroxydation

du fer. Il ne reste plus alors à séparer et à doser que le peroxyde de fer, l'alumine et la chaux ; nous avons exposé bien des fois la série des opérations ; il est inutile de les rappeler ici.

Dans ces opérations, le fer est pesé à l'état de peroxyde ; il est impossible de reconnaître à quel état d'oxydation le métal se trouve dans les cadmies. Il faut de même renoncer à distinguer, par des expériences analytiques, dans quelle proportion les divers métaux sont combinés avec le soufre, avec les acides sulfureux, arsénieux, sulfurique et carbonique. On ne peut faire à ce sujet que des hypothèses.

§ 5. — Essais par la voie sèche.

Les essais par la voie sèche sont applicables spécialement aux minerais et aux scories qui doivent être traités dans les hauts fourneaux. On peut opérer de deux manières différentes :

1° Chercher seulement à déterminer le rendement en fonte des minerais ou des produits d'art, sans s'occuper de la nature des gangues, des fondants qu'il convient d'employer dans le traitement métallurgique, sans s'efforcer d'obtenir des indications sur la qualité des fontes qui seront produites dans les hauts fourneaux.

2° Soumettre les minerais ou les scories à toutes les expériences, de voie humide aussi bien que de voie sèche, qui peuvent donner des renseignements utiles aux métallurgistes.

Il est bien rare qu'on puisse se contenter de déterminer le rendement en fonte ; il est presque toujours très-intéressant de connaître approximativement la composition des minerais (en général de toutes les matières ferrugineuses) qui sont passés dans les hauts fourneaux, et de savoir quels corps nuisibles à la qualité des fers les minerais ou les matières ferrugineuses introduisent dans les fontes.

Considérons d'abord les essais par voie sèche les plus simples, c'est-à-dire ceux dont le seul but est la détermination du rendement en fonte, et supposons qu'il s'agisse d'un minerai.

On mélange aussi intimement que possible 20 grammes de minerai avec les fondants alcalins capables de faire entrer en fusion bien liquide les gangues terreuses du minerai ; on reconnaît aisément si les gangues sont principalement quartzeuses ou

Essai pour fonte.

argileuses, ou bien si le carbonate de chaux est en proportion dominante. Dans le premier cas, on emploie comme fondant le carbonate de soude seul; dans le second cas, on se sert de borax; la proportion des fondants doit varier avec la composition des minerais; en général, 2 parties de carbonate de soude, ou 2 parties de borax, suffisent amplement pour scorifier toutes les les gangues.

Le mélange est placé dans un creuset brasqué, et chauffé lentement jusqu'au rouge blanc, à une température un peu supérieure à celle qui existe vers la fin des cuissons dans les grands fours à porcelaine. Après refroidissement, on casse le creuset; on retire de la brasque le culot de fonte et la scorie.

La scorie contient souvent des grenailles; on les sépare aisément en pulvérisant la scorie et en promenant un barreau aimanté dans la poudre; on pèse ensemble le culot et les grenailles; le poids obtenu donne, avec une approximation bien suffisante, le rendement en fonte du minerai proposé. Nous présenterons quelques détails sur les creusets brasqués qui sont employés pour ces essais, sur les fourneaux, et sur l'opération elle-même.

Creusets brasqués. — Les creusets employés doivent être en terre réfractaire de très-bonne qualité; il faut qu'ils puissent résister pendant plus d'une heure à la température de fusion de la fonte. Leurs dimensions dépendent principalement de la disposition des fourneaux qui sont construits dans les laboratoires. Les creusets de $0^m,12$ à $0^m,15$ de hauteur, tels qu'ils sont fabriqués à Paris, conviennent très-bien pour 20 grammes de minerai. La brasque est simplement du charbon de bois pulvérisé très-fin, humecté avec de l'eau à un point tel que, sous une forte pression des mains, la poussière de charbon se prenne en masse légèrement humide et peu consistante.

Pour préparer un creuset, on commence par l'emplir entièrement avec de la brasque, fortement tassée avec la paume de la main; on bat la brasque avec un pilon en bois, jusqu'à ce qu'il ne puisse plus marquer sa place à la surface du charbon, par les coups les plus violents. La brasque est alors réduite à environ la moitié de son volume primitif; on trace des raies entre-croisées à la surface du charbon, soit avec un couteau, soit avec une percerette ou, tout autre outil pointu. On remplit de nouveau le creuset de brasque; on la tasse encore avec le pilon. On continue

ainsi jusqu'à ce que le creuset soit plein de brasque, rendue par le battage presque aussi dure que le creuset lui-même. On creuse alors au centre de la brasque un trou conique, à l'aide d'une lame très-aiguë, ayant la forme d'un poignard. On laisse à la brasque une épaisseur d'environ 0m,01 à la partie supérieure du creuset et de 0m,025 au fond. On polit parfaitement la surface de la cavité conique avec un tube de verre très-épais, fermé par un bout, régulièrement arrondi. Sous la pression du verre, la brasque prend un poli presque égal à celui du papier verni. En cet état, le creuset est prêt pour l'essai.

On peut, sans inconvénient, le conserver pendant un jour ou deux dans un lieu très-humide. Il est important que la brasque ne se dessèche pas, car elle perdrait toute sa consistance. Lorsque, le creuset étant préparé depuis quelques jours, la brasque est desséchée, il faut l'imprégner d'eau et polir de nouveau la surface de la cavité avec le tube de verre, avant de se servir du creuset.

Fourneaux. — On peut utiliser pour les essais les fourneaux les plus divers, les réverbères, les fours à vent, les forges à soufflet. On peut placer les creusets dans les fours à réchauffer, dans les fours à porcelaine, en général dans tous les fours usités en métallurgie, dans lesquels les creusets peuvent rester exposés pendant plus d'une heure à une température un peu supérieure à celle de la fusion de la fonte.

Lorsqu'on peut construire un fourneau spécial, il convient d'adopter la disposition et les dimensions suivantes : le corps du fourneau est prismatique ; le combustible (coke et charbon de bois) et les creusets sont portés sur une grille à barreaux mobiles, disposée au-dessus d'un vaste cendrier, auquel l'air arrive par deux larges ouvertures. Le fourneau communique par un rampant avec une cheminée très-élevée. Le massif, en briques réfractaires, dans lequel est construit le fourneau, doit être consolidé par de solides armatures. La surface horizontale supérieure du massif est garnie de plaques de fonte, sur lesquelles glisse facilement le couvercle. Ce dernier est formé par une seule brique, entourée d'un cadre en fer, armé d'un anneau. Le tirage est réglé à l'aide d'un registre, grande plaque de fonte glissant dans des rainures en tôle.

Un grand fourneau à vent, pouvant contenir quatre creusets, a 0m,33 de côté, 0m,55 de hauteur depuis les barreaux jusqu'à la

face supérieure du massif. Le cendrier doit avoir au moins $0^m,20$ de hauteur; les barreaux sont à section carrée, de $0^m,03$ de côté. Le rampant a $0^m,33$ de longueur sur $0^m,11$ de hauteur. La cheminée a $0^m,20$ de côté, et de 10 à 12 mètres de hauteur. Le registre est placé à 2 mètres environ au-dessus du sol du laboratoire.

Opération. — Nous décrirons une opération dans laquelle on chauffe à la fois quatre creusets. Dans chaque creuset on met le mélange intime de 20 grammes de minerai avec les fondants alcalins. On tasse un peu le mélange avec un pilon d'agate; on fait tomber avec une barbe de plume les poussières qui adhèrent à la surface de la brasque; on remplit le creuset avec de la brasque qu'on tasse avec la paume de la main. On place le couvercle, et on le réunit au creuset avec du lut réfractaire. On fixe également avec du lut réfractaire le creuset sur un grand fromage.

Les quatre creusets sont disposés sur la grille de manière à laisser des distances à peu près égales entre les creusets, et des creusets aux parois du fourneau. On marque sur une feuille de papier la place des creusets, avec les signes qui permettent de reconnaître, à la fin de l'opération, les minerais différents qui ont été soumis à l'essai.

On emplit entièrement le fourneau avec du charbon noir, cassé en petits fragments. Le niveau du combustible doit s'élever au moins jusqu'au milieu de la hauteur du rampant. On place par-dessus une ou deux pelletées de charbon enflammé, on ferme entièrement le registre, et on laisse le feu s'allumer lentement de haut en bas, sans autre tirage que celui qui est produit par la hauteur du fourneau lui-même. La combustion devient active après une demi-heure. Il faut assez fréquemment ajouter du charbon pour entretenir le fourneau entièrement rempli.

Une heure après la mise en feu, on ferme le fourneau et on ouvre un peu le registre. Le tirage devient presque immédiatement assez vif, et son activité fait des progrès extrêmement rapides. On charge du combustible à des intervalles à peu près réguliers, toutes les cinq minutes; on prépare d'avance sur les plaques de fonte deux tas séparés, l'un de charbon de bois cassé en morceaux assez petits, l'autre de coke. Pour chaque chargement de combustible on procède aussi rapidement que possible; on écarte le couvercle, on tasse le combustible avec un ringard entre les

creusets, entre ceux-ci et les parois du fourneau. On fait tomber dans le fourneau d'abord du coke, ensuite du charbon de bois, à peu près en volumes égaux, et en quantité telle que la surface du combustible s'élève presque au niveau des plaques de fonte. On nettoie le rampant et on remet le couvercle en place.

De quart d'heure en quart d'heure on tire le registre, chaque fois du quart de la largeur de la cheminée. Le tirage est aussi actif qu'il peut l'être, en raison des dimensions de la cheminée, trois quarts d'heure après la mise en place du couvercle. A ce moment, les creusets doivent être portés au blanc tellement vif que l'œil peut à peine en supporter l'éclat; on chauffe encore pendant un quart d'heure, en laissant tomber le niveau du combustible jusqu'aux couvercles des creusets. Il serait dangereux de chauffer plus longtemps, car les creusets se ramollissent et se déforment, sous le poids du charbon et du coke, à la température extrêmement élevée qui règne dans le fourneau deux heures après le commencement de l'opération. Il faut retirer les creusets du feu.

On écarte le couvercle; on dégage successivement chaque creuset avec un long ringard; on l'enlève avec des pinces recourbées, dont l'extrémité a presque la forme extérieure des creusets. Cette forme spéciale des pinces est de toute nécessité, si l'on veut éviter l'écrasement des creusets. Pendant cette manœuvre pénible, il est prudent de se garantir le visage avec un écran de bois, percé d'une ouverture de forme rectangulaire; l'ouverture est garnie d'un verre blanc, ou mieux encore d'un verre bleu. Les creusets sont sortis dans un ordre déterminé, et placés debout dans un bain de sable. On marque à côté d'eux les numéros qui permettent de les reconnaître.

Il faut ensuite se hâter de nettoyer le fourneau pendant qu'il est chaud; on enlève les barreaux, et on détache avec un ringard les crasses adhérentes aux parois. Il n'y a pas d'inconvénient, pour la réussite des essais, à laisser le feu tomber de lui-même, et les creusets se refroidir lentement dans le fourneau; mais alors les crasses sont solidement fixées aux barreaux et aux parois, on ne peut les enlever qu'en frappant violemment avec un ringard; le fourneau est promptement mis hors de service.

On casse successivement chacun des creusets refroidis, en cherchant à séparer seulement le couvercle; on fait tomber la brasque sur une grande feuille de papier. Lorsque les essais ont

été convenablement chauffés, on trouve la fonte rassemblée presque entièrement en un culot qui adhère faiblement à la scorie bien fondue, et celle-ci renferme seulement quelques grenailles.

On examine attentivement la scorie; si elle ne présente pas une couleur verte un peu sensible, on peut admettre qu'elle ne contient pas une quantité appréciable d'oxyde de fer, et considérer l'essai comme réussi. Dans le cas contraire, si la scorie est verte, il faut recommencer l'essai, en conduisant le feu avec plus de lenteur pendant la première heure de l'opération. On concasse la scorie, on sépare les grenailles à l'aide d'un barreau aimanté; on pèse ensemble le culot principal et les grenailles.

Il n'y a pas lieu de chercher quelle est la qualité de la fonte. Avec les fondants alcalins, les conditions de l'essai sont trop différentes de celles des hauts fourneaux : il ne peut y avoir aucune analogie entre la fonte obtenue par l'essai et celle qu'on obtiendra dans la pratique.

Essai complet.

L'examen d'un minerai au laboratoire comprend un assez grand nombre d'opérations, lorsqu'on s'astreint à faire les expériences qui sont nécessaires pour donner aux métallurgistes tous les renseignements réellement utiles.

Il faut d'abord déterminer approximativement la nature et la proportion des gangues terreuses, afin de pouvoir calculer les fondants qu'il convient de mélanger avec le minerai pour former une scorie parfaitement fusible.

Après ces expériences préliminaires, on fait l'essai par la voie sèche dans un creuset brasqué, ce qui donne un culot de fonte et une scorie.

On emploie comme fondants pour les gangues terreuses les matières qui peuvent être utilisées dans le même but dans le traitement métallurgique; on conduit l'essai de telle manière que les conditions dans lesquelles la fonte se produit dans le creuset brasqué se rapprochent autant que possible de celles dans lesquelles la réduction a lieu dans les hauts fourneaux. On obtient alors une analogie assez grande, sous le rapport de la qualité, entre la fonte de l'essai et celle que le minerai donne au traitement métallurgique.

On examine la fonte, d'abord au point de vue de sa résistance au choc du marteau, ensuite au point de vue de sa composition chimique; on détermine la proportion de silicium, de soufre, de

phosphore, d'arsenic, qu'elle renferme. Les nombres obtenus ne peuvent pas être pris en valeur absolue et rapportés à la fonte que le minerai produit dans les hauts fourneaux; les proportions de ces corps nuisibles, que contient la fonte provenant du même minerai, varient entre des limites assez écartées avec l'allure du fourneau. Les nombres obtenus au laboratoire sont seulement des termes de comparaison entre différents minerais; ils font connaître avec une netteté bien suffisante les *tendances* des minerais à produire des fontes de bonne qualité, ou des fontes chargées de silicium, de soufre, de phosphore ou d'arsenic.

En évitant l'emploi des fondants alcalins, en déterminant avant l'essai la perte de poids qu'éprouvent les fondants et le minerai par calcination et par grillage, on sait exactement le poids des *matières fixes* qui sont placées dans le creuset. La comparaison de ce poids avec ceux de la scorie et de la fonte donne une indication très-utile sur la proportion des oxydes, autres que le peroxyde de fer, contenus dans le minerai grillé, qui ont été réduits partiellement ou complétement par le charbon.

La comparaison du poids de la scorie obtenue avec le poids des gangues terreuses dosées dans le minerai dans les expériences préliminaires, et avec le poids des matières fixes contenues dans les fondants ajoutés, donne également une indication précieuse sur la proportion des oxydes du minerai qui n'ont pas été dosés dans les premières expériences, et qui ont été scorifiés pendant l'essai. On est ainsi averti de la convenance qu'il peut y avoir à faire d'une manière plus complète l'analyse du minerai.

Dans la plupart des cas cependant on reconnaît immédiatement la nature de ces oxydes scorifiables, soit par l'examen minéralogique du minerai, soit par la couleur de la scorie. La comparaison des poids dont nous venons de parler donnant approximativement la proportion de ces oxydes, et leur nature étant connue, on a tous les renseignements réellement utiles dans la pratique, et l'analyse exacte est inutile.

L'examen des minerais comprend donc trois séries d'opérations : 1° les expériences préliminaires; 2° l'essai par voie sèche; 3° l'analyse de la fonte.

Expériences préliminaires. — La marche qu'il convient de suivre pour ces expériences est à peu près la même pour tous

les minerais ; les modifications qu'il faut faire dans les différents cas particuliers sont tellement simples qu'il nous paraît inutile de les décrire en détail. Considérons en général un minerai de fer, sans faire d'hypothèse spéciale sur sa nature. Les expériences préliminaires comprennent deux séries d'opérations ; la calcination dans une atmosphère oxydante ; la détermination des gangues terreuses.

Calcination. — Le but de la calcination est de déterminer exactement les proportions des matières fixes du minerai : le fer étant compté entièrement à l'état de peroxyde dans ces matières fixes. Pour les minerais qui contiennent le fer à l'état de peroxyde, il s'agit donc seulement d'expulser l'eau, l'acide carbonique du carbonate de chaux, quelquefois de petites quantités de substances organiques ; pour les minerais oxydulés, pour les minerais carbonatés, etc., il faut, non-seulement expulser l'eau, l'acide carbonique, les substances organiques, mais encore amener le fer à l'état de peroxyde.

On opère sur 5 grammes de minerai ; on chauffe dans une capsule de platine, sous le moufle, on prolonge plus ou moins le grillage, suivant la nature du minerai. Pour les fers carbonatés lithoïdes, pour les fers oxydulés, il ne faut pas moins d'une heure de calcination au rouge pour faire passer la majeure partie du fer à l'état de peroxyde ; il faut même diviser l'opération en deux parties ; après une calcination de vingt-cinq ou trente minutes, on retire la capsule du moufle ; on la laisse refroidir ; on imprègne la matière d'acide azotique, et on recommence la calcination, en chauffant très-progressivement jusqu'au rouge.

Pour les minerais hydratés à gangue argileuse ou calcaire, une calcination prolongée pendant dix minutes au rouge vif suffit parfaitement pour expulser l'eau et l'acide carbonique. Il est toujours prudent de prendre au préalable la tare ou le poids de la capsule ; plusieurs minerais s'agglomèrent notablement au rouge vif ; les minerais qui doivent être calcinés une seconde fois, après addition d'acide azotique, adhèrent presque toujours en petite quantité à la capsule ; il faut donc pouvoir, au besoin, peser la matière calcinée avec la capsule elle-même.

Détermination des gangues terreuses. — Cette série d'opérations est quelquefois très-simple, et d'autres fois assez complexe ; avant de la commencer, il est indispensable de chercher qualita-

tivement si le minerai renferme une proportion appréciable de carbonate de chaux. On met dans un grand verre à pied 10 ou 15 grammes de minerai, sans le peser exactement; on ajoute de l'eau, et on remue longtemps avec un agitateur, de manière à expulser certainement toutes les bulles d'air; on laisse le minerai se déposer au fond du verre; on verse peu à peu de l'acide chlorhydrique concentré. On observe si l'acide produit une effervescence, et on cherche à reconnaître d'après la rapidité du dégagement, d'après la grosseur des bulles, si l'effervescence est due à du carbonate de chaux, à de la dolomie, ou à du carbonate de fer.

Lorsque cette recherche démontre l'absence des carbonates, ou bien lorsqu'elle indique que le carbonate de chaux et la dolomie sont en proportion extrêmement faible, on doit déterminer dans le minerai seulement le quartz et l'argile.

Dans le cas contraire, lorsque l'acide chlorhydrique produit une effervescence un peu vive, il est indispensable de doser avec certitude non-seulement le quartz et l'argile, mais encore la chaux, ou bien la chaux et la magnésie. Considérons le cas le plus complexe : le minerai fait effervescence vive par l'acide chlorhydrique.

On attaque 5 grammes de minerai par l'acide chlorhydrique un peu concentré; on étend d'eau et on filtre; on examine avec attention la liqueur acide avant l'addition d'eau; on observe ensuite si le liquide étendu passe rapidement ou lentement à travers le filtre. Lorsque le minerai est à gangue d'argile partiellement attaquable par l'acide chlorhydrique, on distingue dans la liqueur des grumeaux de silice gélatineuse, en suspension dans le liquide, ou bien adhérents aux parois de la fiole; cette indication faisant défaut, on reconnaît encore la présence de la silice dans la liqueur étendue, à la lenteur de la filtration.

Dans le cas où le minerai ne contient pas d'argile, ou bien quand la gangue argileuse n'est pas sensiblement attaquée par l'acide, on peut continuer l'opération; on lave la matière insoluble; on la sèche à 100 degrés; on la calcine au rouge, et on la pèse.

Au contraire, lorsqu'on reconnaît que la liqueur acide contient de la silice en dissolution, il faut recommencer l'attaque de 5 grammes de minerai par l'acide chlorhydrique, en opérant

dans une capsule de porcelaine. On évapore à sec, on reprend par l'acide chlorhydrique ; on pèse la matière insoluble, après l'avoir lavée à l'eau bouillante, séchée et calcinée.

Dans les deux cas on examine cette partie insoluble à la loupe et par trituration entre les doigts ; on reconnaît ainsi très-aisément, si elle est composée principalement de quartz ou d'argile, ou bien si elle contient les deux gangues en proportions à peu près égales. Quelques minerais contiennent du sulfate de baryte, qui pourrait être confondu avec le quartz ou avec l'argile, suivant son état de division.

On ne doit cependant pas craindre de commettre cette erreur ; l'examen minéralogique des minerais précède nécessairement toutes les opérations chimiques, et la présence de la gangue barytique, dont le mélange avec l'oxyde de fer n'est pas intime, se reconnaît toujours avec facilité. Les minerais barytiques donnent des fontes sulfureuses et ne doivent pas être fondus dans les hauts fourneaux toutes les fois qu'ils contiennent le sulfate de baryte en quantité appréciable. Il n'y a pas lieu, par conséquent de les essayer par la voie sèche. Lorsqu'on suppose qu'ils peuvent être utilisés dans les usines, il faut faire l'analyse à peu près exacte.

Il est utile de faire observer que le poids obtenu pour le quartz et pour l'argile est un peu trop faible pour tous les minerais à gangue argileuse, soit que, l'argile étant à peine attaquée par l'acide chlorhydrique, on se dispense de l'évaporation à sec, soit que cette évaporation ait été rendue indispensable par la présence de la silice dans la liqueur chlorhydrique. En effet, dans le premier cas on perd un peu de silice et d'alumine ; dans le second, l'alumine de la partie attaquée de l'argile est dissoute par l'acide, et perdue par conséquent pour la pesée de la gangue de quartz et d'argile.

Dans la liqueur chlorhydrique, on doit chercher à doser seulement la chaux et la magnésie ; on précipite le fer à l'état de sulfure par l'hydrogène sulfuré et par l'ammoniaque ; on lave un peu longtemps le précipité avec de l'eau chargée de sulfhydrate. On admet que les deux terres alcalines sont en totalité dans la liqueur. Cela n'est pas tout à fait exact lorsque les minerais sont argileux. La dissolution chlorhydrique renferme un peu d'alumine ; cette terre est précipitée par le sulfhydrate, en entraînant un peu de chaux et de magnésie.

Le lavage du sulfure de fer est d'ailleurs assez difficile ; le sulfure retient quelquefois encore une proportion appréciable des sels de chaux et de magnésie, au moment où on suspend le lavage. Ce sont là des causes de perte, qui n'ont pas une grande influence sur la réussite de l'essai, mais qu'il importe de constater, en vue de la discussion ultérieure du poids de la scorie.

Dans la dissolution sulfhydratée, on précipite successivement la chaux par l'oxalate d'ammoniaque, et la magnésie par le phosphate de soude. On pèse la magnésie à l'état de phosphate ; quant à la chaux, on peut, sans grave inconvénient, la peser à l'état caustique, en négligeant la petite quantité de sulfate de chaux qui se forme pendant la calcination. La transformation en sulfate de chaux demande, du reste, bien peu de temps, et le poids du sulfate donne pour la terre alcaline un nombre plus certain, sinon plus exact.

Essai au creuset brasqué. — Le minerai, mélangé avec les fondants convenables, est fondu au creuset brasqué ; l'opération est conduite comme nous l'avons dit précédemment. On chauffe lentement et doucement, pendant une heure ; on élève ensuite très-rapidement la température jusqu'au point où la fonte et la scorie sont toutes les deux parfaitement fondues ; le creuset reste en tout deux heures dans le fourneau.

Quelles que soient les dispositions adoptées pour chauffer le creuset, il est indispensable de conserver les deux périodes ; il n'y a même aucun inconvénient à prolonger la première, celle d'échauffement lent. C'est pendant cette période que se fait la réduction de l'oxyde de fer, en partie par le contact du charbon, principalement par les gaz qui se dégagent de la brasque. Il faut que la réduction de l'oxyde de fer soit complète avant que les matières contenues dans le creuset puissent s'agglomérer. On se rapproche ainsi dans l'essai, autant que cela est possible dans un creuset, des conditions dans lesquelles la réduction se fait dans les hauts fourneaux. Dans la seconde période on cherche seulement à fondre ; sa durée dépend de l'intensité et de la quantité de la chaleur produite dans le fourneau employé.

On doit toujours retirer le creuset quand il est à la température la plus élevée, afin d'obtenir, par un refroidissement rapide,

quelque analogie avec la solidification un peu brusque de la fonte, dans la coulée des hauts fourneaux.

Nous devons insister un peu longuement sur les fondants.

Fondants. Lorsque l'essai est fait à l'usine, on doit s'efforcer d'obtenir une scorie dont la composition soit à peu près exactement celle des laitiers; on emploie comme fondants les matières terreuses qui sont passées dans les charges. Dans les laboratoires on n'a que rarement des renseignements suffisants sur les conditions économiques de l'usine, on ne peut pas se procurer la castine, l'argile, etc., qui peuvent être employées dans le haut fourneau.

Il est cependant essentiel de se servir, pour l'essai, seulement des fondants analogues à ceux du traitement métallurgique ; on prend du calcaire pur, de l'argile exempte d'oxyde de fer, de la dolomie à peine ferrugineuse, etc..., suivant la nature et la proportion des gangues, qui ont été indiquées par les expériences préliminaires.

On doit avoir déterminé préalablement pour toutes ces matières la perte qu'elles éprouvent par calcination, de manière à connaître exactement la quantité de *matières fixes*, chaux, magnésie, argile, etc., qui sont introduites dans le creuset.

On cherche ordinairement à obtenir une scorie qui s'éloigne très-peu de l'une des compositions suivantes :

	(1)	(2)	(3)
Silice	40,00	40,00	50,00
Alumine	15,00	»	12,00
Chaux	45,00	40,00	38,00
Magnésie	»	20,00	»
	100,00	100,00	100,00

La première (1) s'applique spécialement aux minerais qui contiennent comme gangues du calcaire, de l'argile et très-peu de quartz; on obtient aisément une scorie contenant de 40 à 42 pour 100 de silice, et de 14 à 18 pour 100 d'alumine, en ajoutant au minerai la proportion convenable d'argile ou de calcaire. La magnésie peut remplacer une partie de la chaux; la scorie acquiert même une fluidité plus grande par la présence de cette troisième base. Une scorie contenant seulement de l'alumine et de la magnésie fond plus difficilement; elle prend cependant, à la température des essais de fer, une

fluidité suffisante pour que la fonte puisse se rassembler assez nettement en culot.

Les nombres indiqués au tableau précédent sous les titres (2) (3) se rapportent aux minerais qui contiennent beaucoup de quartz; on leur ajoute, comme fondants, soit de la dolomie, soit un mélange d'argile et de calcaire.

Avec de la dolomie et du quartz on obtient une scorie suffisamment fluide, contenant environ 40 pour 100 de silice; il est important que la proportion de la magnésie soit notablement moindre que celle de la chaux; une scorie contenant parties égales des deux terres alcalines n'est pas parfaitement liquide à la température des essais de fer.

Les nombres inscrits sous le titre (3) répondent à une scorie bien fusible; sa composition est celle qu'on doit chercher à obtenir lorsqu'on ajoute à un minerai quartzeux de l'argile et du calcaire. La proportion de ces deux fondants qu'il faut employer pour fondre le quartz est très-forte; alors même que la scorie renferme environ 50 pour 100 de silice, il ne faut pas moins de 150 d'argile, et de 350 à 360 de calcaire, pour fondre 100 de quartz. En se servant de dolomie il suffit de prendre de 250 à 260 de dolomie pour 100 de quartz. Les gangues calcaires et argileuses exigent beaucoup moins de fondants que le quartz; ainsi pour 100 d'argile[1], on prend ordinairement de 120 à 130 de calcaire; on peut même avoir une scorie convenablement fluide avec 100 de calcaire pour 100 d'argile. Lorsque le minerai proposé contient à la fois du calcaire et de l'argile, on ajoute de l'argile ou du calcaire dans une proportion telle que le mélange renferme de 110 à 130 de carbonate de chaux pour 100 d'argile.

On a généralement dans les laboratoires des *verres terreux fusibles*, préparés d'avance en fondant dans des creusets brasqués des mélanges d'argile et de calcaire. Ils servent pour les essais des minerais très-riches, contenant à peine quelques centièmes de gangue. En ajoutant, dans l'essai d'un pareil minerai, la quantité de fondants strictement nécessaire pour scorifier la gangue, on n'obtiendrait qu'un volume très-faible de scorie; on s'exposerait à perdre quelques grenailles de fonte dans la

[1] Sous le nom de *gangues argileuses* on comprend les gangues de quartz et d'argile dans lesquelles la proportion d'argile est dominante.

brasque ; on ajoute alors, pour 20 grammes de minerai, de 10 à 15 grammes d'un verre terreux fusible, plus ou moins chargé de silice ou de chaux, suivant la composition du minerai. Il est commode de pouvoir disposer de trois verres terreux, contenant :

Silice	35,00	40,00	50,00
Alumine	15,00	15,00	15,00
Chaux	50,00	45,00	35,00
	100,00	100,00	100,00

Discussion des résultats. — L'essai du minerai doit être fait deux fois ; on arrive presque toujours à des nombres parfaitement concordants pour les deux culots ; aussi le but du double essai n'est-il pas d'obtenir la vérification du poids de la fonte ; il est nécessaire de faire l'analyse de la fonte, et les opérations exigent un poids de fonte de 15 à 16 grammes au moins.

Dans chaque creuset brasqué on ne peut pas fondre facilement plus de 20 grammes de minerai ; de là la nécessité d'opérer dans deux creusets.

On commence par prendre le poids P du culot tout entier, comprenant la fonte et la scorie, dans laquelle on voit toujours quelques grenailles. On sépare le culot de fonte, et on examine la scorie ; lorsqu'elle est verte, l'essai est manqué ; il faut chercher à reconnaître la cause à laquelle on doit attribuer la réduction incomplète de l'oxyde de fer, afin de pouvoir recommencer l'essai avec la certitude, ou du moins avec la probabilité de mieux réussir.

Les deux causes les plus ordinaires de la réduction incomplète sont les suivantes : le creuset a été trop rapidement chauffé dans la première période de l'essai ; la scorie contient une proportion trop forte de silice. Lors donc que la fusion a été conduite avec les soins convenables, on doit attribuer l'insuccès au mauvais dosage des fondants ; il convient de répéter les expériences préliminaires, et d'ajouter pour l'essai une proportion plus grande de fondants calcaires.

Admettons qu'on ait obtenu une scorie qui ne présente pas la coloration verte, même dans les éclats très-minces ; elle ne contient certainement pas une quantité appréciable de protoxyde de fer ; tout le fer se trouve à l'état métallique dans le culot principal et dans les grenailles.

L'aspect et la couleur de la scorie donnent des indications utiles sur la composition du minerai ; la présence de l'oxyde de manganèse se reconnaît à la couleur un peu violacée de la scorie ; pour un minerai contenant du fer titané, la scorie est presque toujours un peu bleuâtre ; elle est recouverte d'une pellicule rouge, douée de l'éclat métallique ; cette même pellicule de titane se voit également à la séparation du culot de fonte et de la scorie.

Un minerai contenant des pyrites, du sulfate de chaux, du sulfate de baryte, donne une scorie bleue, compacte, à peine vitreuse, dégageant une odeur sensible d'hydrogène sulfuré lorsqu'on la traite par un acide non oxydant. Les minerais qui ne contiennent pas d'oxyde de manganèse, de fer titané, de pyrites, de sulfates, donnent ordinairement à l'essai des scories vitreuses, d'une couleur plus ou moins foncée.

On retire les grenailles, que retient toujours en quantité appréciable la scorie la mieux fondue, en concassant la scorie et en se servant du barreau aimanté. Le broyage de la scorie dans un mortier de fonte enlève un peu de métal au pilon et au mortier ; le poids en est ordinairement trop faible pour qu'il y ait lieu d'en tenir compte. On pèse ensemble les grenailles et le culot principal ; soit F le poids obtenu. On en déduit le poids de la scorie, P — F.

On place le culot de la fonte dans l'angle d'une feuille de fer-blanc, pliée en deux ; on frappe à coups de marteau, d'abord doucement, ensuite de plus en plus fort, jusqu'à ce que le culot soit écrasé. On acquiert assez promptement l'habitude du coup de marteau, de manière à comparer avec une certitude assez grande les diverses fontes obtenues dans les essais, sous le rapport de leur résistance au choc. On doit tenir note du résultat, afin d'inscrire au procès-verbal de l'essai si la fonte s'écrase facilement ou difficilement, si elle prend, ou non, l'empreinte du marteau avant de se casser, si elle s'aplatit notablement. On examine ensuite la couleur de la fonte. Cette couleur dépend beaucoup de la conduite du feu pendant l'essai ; on ne doit donc la prendre comme terme de comparaison entre des minerais différents que dans le cas où tous les essais ont été faits presque rigoureusement dans les mêmes conditions.

En général, une fonte blanche grenue, cassante, contient du silicium ou du soufre, et très-fréquemment les deux corps ; une

fonte blanche cristalline, très-cassante, renferme une proportion très-notable de phosphore ou d'arsenic; les fontes grises, truitées, noires, résistant bien sous le choc du marteau, ne contiennent que très-peu de corps étrangers.

Procès-verbal d'essai.

Toutes ces indications étant notées, on dresse le procès-verbal de l'essai dans la forme suivante :

On a soumis à l'essai :

20 grammes de minerai cru, répondant à.....	M de matières fixes
On a employé p de fondants, contenant.....	N —
Total des matières fixes.....	M + N

On a obtenu :

Fonte.....	F
Scorie.....	P—F
Total.....	P

La différence P — (M + N) doit représenter à peu près exactement l'oxygène perdu par le minerai.

On a dosé dans les expériences préliminaires un poids A de gangue terreuse, sable quartzeux, argile, silice, chaux, magnésie ; on a ajouté au minerai un poids N de matières fixes dans les fondants. La différence entre le poids de la scorie et la somme des poids des matières vitrifiables dosées ou ajoutées :

$$P - F - (A + N)$$

donne le poids des matières vitrifiables contenues dans le minerai, qui ont passé dans la scorie et qui avaient échappé aux expériences préliminaires.

Discussion. — Dans les matières fixes du minerai, on compte le fer à l'état de peroxyde, le manganèse à l'état d'oxyde rouge. La différence P — (M + N) donne exactement l'oxygène du peroxyde de fer quand le minerai proposé est à peu près pur, c'est-à-dire lorsqu'il ne contient que des quantités indosables de sulfures, de sulfates, de phosphates, d'arséniates, et lorsqu'en même temps il ne renferme que très-peu de manganèse, de wolfram, de fer titané.

Dans ce cas, la teneur en fer est donnée avec une exactitude assez grande par le poids de la fonte. En admettant que la fonte contient 5 pour 100 de matières étrangères, on calcule la pro-

portion de fer métallique *f;* entre ce nombre *f* et la différence P — (M + N) doit exister la relation que représente la formule du peroxyde de fer Fe^2O^3.

Pour les minerais impurs, pour ceux qui contiennent du manganèse, du fer titané, etc., la même relation ne peut plus exister, et, en général, la différence P — (M + N) est trop forte relativement au nombre *f*, calculé dans l'hypothèse que la fonte renferme seulement 5 pour 100 de matières étrangères. Cette hypothèse est, du reste, incertaine, la fonte contenant, en proportions variables, du silicium, du soufre, du phosphore, de l'arsenic, du manganèse, du tungstène, etc. Il n'est plus possible d'évaluer approximativement la teneur en fer du minerai, et l'oxygène du peroxyde de fer.

En comparant, comme nous l'avons indiqué, le poids de la scorie au poids des matières vitrifiables qui ont été dosées ou ajoutées, on obtient une évaluation approchée de l'alumine, de l'oxyde de manganèse, des terres alcalines, etc., dont il n'a pas été tenu compte, ou qui ont été perdus dans les opérations préliminaires. L'essai bien réussi sert de contrôle et de rectification à ces premières expériences; l'examen minéralogique du minerai, l'observation attentive de toutes les opérations, suffisent presque toujours pour faire reconnaître quels sont les oxydes, d'abord inaperçus ou négligés, ou bien partiellement dosés, qui ont été scorifiés. Lorsque ces indications paraissent insuffisantes, on doit faire l'analyse plus exacte du minerai lui-même. Citons un exemple.

En soumettant à l'essai les minerais hydratés qui contiennent une proportion un peu forte d'hydrate d'alumine, on perd à peu près complétement l'alumine dans les recherches préliminaires; souvent même on n'est pas averti de sa présence. Dans le tableau de l'essai, on trouve une différence plus ou moins grande entre les nombres P — F et A + N. On peut bien présumer que cette différence est due à l'alumine; mais la présence de cette terre dans un minerai est trop importante pour qu'on puisse se contenter d'une présomption. Il faut faire l'analyse par voie humide, séparer l'alumine de l'oxyde de fer, et peser l'alumine qui est dissoute par l'acide chlorhydrique.

Analyse de la fonte. — Il ne peut y avoir aucune analogie entre la proportion de carbone combiné, de graphite, de manga-

nèse, de titane, etc., que contient la fonte obtenue dans l'essai et la proportion de ces mêmes corps qui existent dans la fonte sortant des hauts fourneaux. On ne doit faire l'analyse de la fonte que pour y chercher le silicium, le soufre, le phosphore, l'arsenic. L'analyse est inutile lorsque la fonte est résistante, car alors on est certain que les corps nuisibles se trouvent seulement en quantité très-faible, négligeable même pour le soufre, le phosphore et l'arsenic.

Il est, au contraire, très-important d'analyser avec soin la fonte donnée par l'essai lorsqu'elle est peu résistante; on arrive par là à connaître bien plus facilement et plus sûrement qu'en opérant sur le minerai lui-même, la valeur véritable que le minerai peut avoir, au point de vue de la qualité de la fonte et des fers.

L'analyse exige trois séries d'opérations. Pour chacune d'elles on doit prendre de 4 à 5 grammes de fonte, et suivre la marche précédemment indiquée.

1° *Évaluation du soufre.* — On traite la fonte par l'acide chlorhydrique; on fait passer tous les gaz qui se dégagent dans une dissolution ammoniacale de chlorure de cuivre; on dose le soufre dans le précipité, souvent très-complexe, qui se produit dans cette dissolution.

2° *Dosage du silicium.* — On attaque la fonte par l'eau régale; on précipite par l'ammoniaque; on soumet le précipité calciné à l'action de l'hydrogène. On traite la matière métallique ainsi obtenue par l'eau faiblement acidulée par l'acide chlorhydrique. On pèse la silice après l'avoir lavée, séchée et calcinée. Il y a lieu, dans quelques cas particuliers, de chercher si la silice contient de l'acide titanique ou de l'acide tungstique.

3° *Recherche de l'arsenic et du phosphore.* — On fait chauffer doucement la fonte dans l'acide azotique, jusqu'à ce que l'attaque paraisse terminée; on évapore à sec; on traite le résidu par l'acide azotique étendu. Après avoir filtré, on ajoute de l'ammoniaque et du sulfhydrate; on sépare le précipité du sulfure de fer; on le lave avec du sulfhydrate. On sature la liqueur par l'acide chlorhydrique; on cherche l'arsenic dans le précipité, en se servant de l'appareil de Marsh, et l'acide phosphorique dans la dissolution acide, en le précipitant par un sel de magnésie et d'ammoniaque.

Ces opérations paraissent simples et rapides lorsqu'on les compare à celles qu'il faudrait effectuer pour évaluer approximative-

ment le soufre, le phosphore et l'arsenic dans le minerai lui-même ; de plus, elles donnent des renseignements plus utiles aux métallurgistes. Il est bien plus intéressant de connaître la proportion des corps nuisibles dans la fonte, puisque la fonte est le premier des produits commerciaux qui seront obtenus du minerai.

CHAPITRE XI.

COBALT. $Co = 368,65$.

Le cobalt est peu connu à l'état métallique ; on l'obtient sous divers états : en réduisant un oxyde par l'hydrogène ou par le charbon, à une température supérieure au rouge sombre ; en faisant agir l'hydrogène sec et pur sur le chlorure.

Le métal obtenu par l'action de l'hydrogène sur l'oxyde est pulvérulent, d'un gris foncé ; il prend un peu l'éclat métallique par le frottement ; il est très-altérable à l'air humide, très-facilement attaqué par la plupart des acides étendus. Il est pyrophorique lorsque la réduction à été faite à une température très-basse, dépassant à peine le rouge sombre.

Lorsqu'on chauffe l'oxyde de cobalt au creuset brasqué, au degré de chaleur qu'on peut obtenir dans les fourneaux à essais de fer, on a le cobalt sous forme de culot assez bien fondu ; le métal n'est pas pur, et peut être considéré comme une *fonte* de cobalt. Il est alors très-dur, attirable à l'aimant, d'une densité un peu variable, de 8.51 à 8.70. Il ne s'altère pas au contact de l'air, à la température ordinaire ; il est attaqué lentement par la plupart des acides étendus.

Le cobalt peut être obtenu à l'état métallique, sous forme de feuilles très-minces, d'une couleur presque blanche, douées d'un éclat métallique très-beau, par l'action de l'hydrogène sec sur le chlorure bien desséché. En cet état, le métal retient une proportion très-appréciable de chlore ; il tient pour ainsi dire le milieu, pour son altérabilité au contact de l'air, entre le métal pulvérulent et le cobalt en culot, qu'on obtient par l'action de l'hydrogène sur l'oxyde, et par le traitement de l'oxyde au creuset brasqué.

Oxydes. Le cobalt forme avec l'oxygène plusieurs combinaisons ; les deux plus importantes, au point de vue spécial des analyses, sont le protoxyde et le sesquioxyde. On admet en outre un oxyde intermédiaire ; on soupçonne l'existence d'un acide cobal-

tique. Le protoxyde seul peut former avec les acides des sels stables et bien définis.

L'affinité du cobalt pour le soufre est presque égale à celle du fer; on admet trois sulfures, dont la composition est représentée par les formules : CoS; Co^2S^3; CoS^2. Sulfures.

Protosulfure. — Le protosulfure est préparé tantôt par voie sèche, tantôt par voie humide. Il est fusible, et indécomposable par la chaleur. Lorsqu'il a été fondu à l'abri du contact de l'air, il est d'un jaune un peu bronzé; il présente l'éclat métallique; sa cassure est faiblement cristalline.

Il est attaqué très-lentement par l'acide chlorhydrique étendu, surtout à froid; le sulfure porphyrisé est assez rapidement attaqué par l'acide chlorhydrique concentré, avec dégagement d'hydrogène sulfuré.

Les acides oxydants exercent au contraire une action très-rapide sur le sulfure, alors même qu'il est en morceaux compactes. Le cobalt passe toujours à l'état de sels de protoxyde; le soufre se sépare en partie à l'état libre, il se dégage partiellement à l'état d'hydrogène sulfuré, ou bien se transforme en acide sulfurique, suivant la nature et le degré de concentration des acides employés, suivant la température à laquelle on les fait agir.

L'acide acétique ne l'attaque pas sensiblement, à moins que le sulfure ne soit exposé alternativement au contact de l'air et à l'action de l'acide; c'est alors principalement à l'action de l'air qu'il faut attribuer l'altération du sulfure; il ne se dégage pas d'hydrogène sulfuré.

Le sulfure préparé par voie humide, par l'action du sulfhydrate d'ammoniaque sur la dissolution d'un sel de protoxyde de cobalt, est noir, un peu gélatineux, un peu plus facile à laver que le sulfure de fer; il reste en général beaucoup moins en suspension dans le sulfhydrate; il ne s'altère que lentement au contact de l'air. On parvient sans trop de difficulté à le recueillir sur un filtre et à le laver; il faut cependant quelques précautions pour atteindre ce résultat; il importe d'opérer très-rapidement, et de ne laisser le sulfure au contact de l'air qu'après lui avoir enlevé, par décantations, la plus grande partie des sels ammoniacaux dont il est imprégné au moment de sa précipitation.

Le sulfure, précipité par le sulfhydrate dans une liqueur con-

tenant de l'ammoniaque en excès, s'altère avec la plus grande rapidité au contact de l'air.

Le sulfure, ainsi obtenu par voie humide, se dissout rapidement dans l'acide chlorhydrique étendu, avec dégagement d'hydrogène sulfuré; l'action de cet acide est cependant beaucoup plus lente que celle qu'il exerce sur le sulfure de fer préparé par voie humide.

L'acide acétique concentré l'attaque avec dégagement d'hydrogène sulfuré; l'acide étendu et froid est presque sans action. On peut précipiter complétement le cobalt à l'état de sulfure, en faisant arriver un courant d'hydrogène sulfuré dans une liqueur très-étendue, ne renfermant pas d'autre acide libre que l'acide acétique, et de plus à peine acidulée par cet acide. La précipitation est lente: elle exige un grand excès d'hydrogène sulfuré; le sulfure adhère partiellement aux parois du vase, si on n'a pas l'attention d'agiter presque constamment. Le sulfure imprégné d'acide acétique s'altère assez promptement au contact de l'air; on parvient cependant à le recueillir entièrement sur un filtre, et à prévenir toute altération, en le lavant d'abord par décantations.

Lorsqu'on fait agir l'hydrogène sulfuré sur une dissolution chlorhydrique de cobalt, il ne se produit aucun précipité quand la liqueur est très-acide, alors même que cette liqueur renferme du cuivre, et que ce métal est entièrement précipité à l'état de sulfure. Au contraire, lorsque l'acide libre est en proportion très-faible, la majeure partie du cobalt se sépare à l'état de sulfure; on n'obtient jamais la précipitation complète, même lorsque la dissolution du cobalt dans laquelle on fait arriver l'hydrogène sulfuré ne contient pas d'acide chlorhydrique libre.

Les acides oxydants les plus faibles attaquent rapidement le sulfure de cobalt préparé par voie humide.

Sesquisulfure, bisulfure. — Les deux autres combinaisons du cobalt et du soufre ne se produisent pas ordinairement dans les opérations analytiques; elle sont ramenées toutes les deux à l'état de protosulfure par calcination au rouge.

Le sesquisulfure est d'un gris très-foncé; il est attaqué par l'acide chlorhydrique étendu, avec dégagement d'hydrogène sulfuré; l'action est incomplète, la partie insoluble contient le soufre et le cobalt dans la proportion que représente la formule du bisulfure : c'est là le meilleur moyen de préparer le composé, CoS^3.

Quant au sesquisulfure, on l'obtient par voie sèche, en faisant agir le gaz hydrogène sulfuré sec sur du sesquioxyde de cobalt, à une température inférieure au rouge sombre.

Nous donnerons seulement la composition du protosulfure ; c'est la seule qu'il importe de connaître dans les analyses. Le protosulfure contient :

Soufre	35,24
Cobalt	64,76
	100,00

Chlorure.

On ne connaît qu'un seul chlorure de cobalt ; il répond, pour sa composition, au protoxyde. Préparé par voie sèche, il se présente en petites paillettes nacrées, d'un gris de lin tirant sur le blanc. Il est un peu moins volatil que le protochlorure de fer. Chauffé au rouge dans une atmosphère oxydante il se décompose lentement, et se transforme partiellement en oxyde.

Il est très-soluble dans l'eau ; sa dissolution prend les colorations les plus diverses ; elles varient avec la température, avec la présence de l'acide libre, ou de quantités très-faibles d'oxydes de fer, de cuivre, de nickel. La dissolution du chlorure parfaitement pur est d'un rouge plus ou moins foncé, suivant le degré de concentration ; elle donne par évaporation lente des cristaux prismatiques, d'un rouge rubis, un peu déliquescents. Chauffée progressivement jusqu'à 100 degrés, la dissolution devient violette et bleue ; elle reprend sa couleur rouge par le refroidissement.

Les dissolutions acides de chlorure de cobalt, contenant des traces de divers chlorures métalliques, dont les métaux se trouvent presque toujours dans les minerais de cobalt, est d'un très-beau vert lorsqu'elle est concentrée et chaude ; elle devient généralement rose quand on lui ajoute un volume un peu grand d'eau froide.

La dissolution de chlorure peut être évaporée lentement jusqu'à siccité, sans qu'il y ait décomposition de chlorure ; le résidu est d'un bleu foncé, presque noir, lorsque la liqueur contient un peu de fer, de cuivre, ou de nickel. Le résidu, exposé à l'air humide absorbe assez rapidement l'eau atmosphérique, et devient rose ; mais lorsqu'il est chauffé pendant quelque temps à 100 degrés au contact de l'air, il y a décomposition partielle du

chlorure, le résidu n'absorbe plus l'humidité de l'atmosphère, il reste noir après refroidissement.

Pendant l'évaporation d'une dissolution chlorhydrique de cobalt, il y a toujours entraînement partiel de chlorure par les vapeurs acides; la perte est variable avec la rapidité de l'évaporation; elle est moins forte que celle qui a lieu dans l'évaporation d'une liqueur acide de chlorure de fer; elle est presque négligeable dans les analyses, lorsqu'on a soin de conduire très-lentement l'opération.

Alliages. Le cobalt s'allie très-aisément avec la plupart des métaux, notamment avec le fer, avec le nickel, avec le cuivre; il paraît avoir très-peu d'affinité pour le plomb et pour l'argent.

Les alliages sont du reste très-peu connus; le prix élevé du cobalt, les difficultés que présente sa préparation, ne permettent pas de l'employer à l'état métallique.

§ 1. — Combinaisons du cobalt avec l'oxygène.

Le cobalt forme avec l'oxygène plusieurs combinaisons; le protoxyde et le sesquioxyde sont assez nettement définis; l'oxyde intermédiaire est obtenu très-difficilement avec la composition théorique Co^3O^4; l'acide cobaltique existe peut-être; mais on n'a pu isoler ni l'acide lui-même, ni des sels un peu stables. Nous insisterons principalement sur le protoxyde et sur le sesquioxyde; nous ne dirons que très-peu de mots sur l'oxyde intermédiaire.

PROTOXYDE DE COBALT. CoO.

Le protoxyde anhydre ne s'obtient presque jamais dans les opérations analytiques; il est d'un gris très-foncé, et prend un peu d'éclat métallique par le frottement; chauffé jusqu'au rouge au contact de l'air, il devient presque noir, en absorbant l'oygène, et en passant à l'état d'oxyde intermédiaire.

Quelques chimistes ont réussi à obtenir l'oxyde Co^3O^4, en grillant longtemps le protoxyde, et en ne dépassant pas la température rouge; mais lorsqu'on cherche à obtenir cet oxyde intermédiaire dans une analyse, on n'arrive que très-rarement à obtenir un oxyde d'une composition déterminée; le produit du grillage

se rapproche presque toujours plus ou moins du protoxyde ou du sesquioxyde.

Le protoxyde est insoluble dans l'eau, dans les acides étendus, dans les dissolutions alcalines ; il se dissout dans les acides forts, lentement à froid, rapidement à l'aide de la chaleur.

Le protoxyde forme avec l'eau un hydrate, dont la composition n'est pas connue avec certitude ; on admet qu'il renferme 1 équivalent d'eau pour 1 équivalent d'oxyde. Il est d'un bleu de lavande, à froid, et au moment où il vient d'être précipité ; il devient rose pâle lorsqu'on le chauffe à l'abri du contact de l'air. A l'air il prend très-rapidement, surtout à l'aide d'une douce chaleur, une couleur olive plus ou moins foncée, en absorbant l'oxygène, et en passant partiellement à l'état d'hydrate de sesquioxyde.

L'hydrate, chauffé jusqu'au rouge presque blanc, dans un creuset fermé, et dans une atmosphère très-peu oxydante, perd seulement l'eau ; on obtient du protoxyde anhydre comme produit fixe de la calcination. Lorsqu'on opère dans une atmosphère oxydante, l'oxyde de cobalt calciné contient plus d'oxygène que le protoxyde ; sa composition est variable entre celle que représentent les formules CoO, Co^3O^4, et se rapproche ordinairement plus de la première.

L'hydrate est très-gélatineux et, par conséquent, très-difficile à laver ; on l'obtient généralement en traitant un sel de cobalt par une dissolution de potasse ; l'hydrate retient toujours une quantité appréciable de sels alcalins, même après des lavages très-prolongés.

Il est entièrement et facilement soluble dans les acides les plus faibles ; il attire même l'acide carbonique de l'air ; il ne se dissout pas dans les liqueurs alcalines. Il est au contraire très-soluble dans l'ammoniaque et dans le carbonate d'ammoniaque ; les dissolutions sont d'un rose plus ou moins foncé, suivant leur degré de concentration.

La dissolution ammoniacale de protoxyde de cobalt absorbe avec beaucoup de rapidité l'oxygène de l'air, et devient d'un rouge brun de plus en plus foncé. On ne connaît pas encore avec certitude la nature des composés qui prennent naissance ; mais les réactions de la dissolution ammoniacale sont gravement modifiées par cette absorption d'oxygène. Nous reviendrons plus loin sur ce sujet très-important.

L'hydrate de protoxyde de cobalt mis en suspension dans l'eau, traité par le chlore, soit à froid, soit à une température voisine de 100 degrés, devient rapidement d'un brun presque noir ; une partie du métal se dissout à l'état de chlorure, d'hypochlorite ou de chlorate ; une autre partie reste indissoute à l'état d'hydrate de sesquioxyde. En prolongeant l'action du chlore, on parvient à dissoudre la totalité du sesquioxyde d'abord formé.

Lorsqu'on fait agir le chlore en présence de la potasse en excès, l'hydrate de protoxyde se transforme très-rapidement et complétement en hydrate de sesquioxyde, d'un brun presque noir, grenu, insoluble dans la liqueur alcaline, et relativement facile à laver. Il faut avoir soin, dans cette expérience, d'arrêter le courant de chlore avant que l'alcali soit entièrement saturé. Si on fait agir le chlore après la saturation de la potasse, le gaz agit lentement sur le sesquioxyde, et le dissout, en le transformant en chlorure, en hypochlorite, ou même en chlorate.

L'hydrate de cobalt possède une assez grande affinité pour un certain nombre d'oxydes hydratés, notamment pour l'alumine. Ainsi, par exemple, lorsqu'on verse de l'ammoniaque en excès dans une liqueur acide contenant de l'alumine et de l'oxyde de cobalt, on ne parvient pas à enlever la totalité de l'oxyde de cobalt à l'alumine qui est précipitée, soit en prolongeant les lavages avec de l'ammoniaque, soit même en répétant plusieurs fois la précipitation de l'alumine.

L'oxyde de zinc hydraté, la magnésie à l'état d'hydrate, paraissent avoir également une grande affinité pour l'hydrate de protoxyde de cobalt; le peroxyde de fer, au contraire, ne forme pas de composé, même instable, avec le protoxyde de cobalt hydraté.

Ces affinités de la voie humide se retrouvent dans la voie sèche : le protoxyde anhydre se combine facilement, au rouge, avec l'alumine, avec la magnésie, avec l'oxyde de zinc. La formation de ces composés est quelquefois utilisée dans les recherches au chalumeau; l'alumine, la magnésie, l'oxyde de zinc, imprégnés d'azotate de cobalt, et chauffés un peu fortement, prennent des colorations tranchées, bleue, rose, verte.

L'oxyde de cobalt, chauffé au rouge dans un courant de gaz hydrogène sulfuré sec, est transformé rapidement et entièrement en protosulfure. La transformation de l'oxyde en sulfure réussit plus difficilement lorsqu'on chauffe dans un creuset de porcelaine,

et à l'abri du contact de l'air, un mélange intime d'oxyde de cobalt et de fleur de soufre. Il faut répéter deux ou trois fois la calcination avec du soufre pour obtenir la transformation totale de l'oxyde en sulfure.

Le protoxyde de cobalt contient :

Cobalt	78,66
Oxygène	21,34
	100,00

L'hydrate, $CoO + HO$, doit renfermer :

Protoxyde de cobalt	80,66
Eau	19,34
	100,00

SELS DE PROTOXYDE DE COBALT.

Le protoxyde de cobalt est une base assez énergique. Combiné avec les acides mêmes les plus faibles, il n'a aucune tendance à se peroxyder. Il forme diverses séries de sels bien caractérisés, des sels simples, des sels doubles. Parmi ces derniers, les plus importants, ceux qui se présentent le plus ordinairement dans les analyses, sont les sels doubles ammoniacaux. De plus, l'oxyde hydraté se dissout dans l'ammoniaque, et c'est encore là une dissolution dont il importe de signaler les caractères analytiques.

Sels simples de protoxyde de cobalt. — Presque tous les sels simples de cobalt sont solubles. Les dissolutions froides sont roses lorsqu'elles sont étendues, et d'un rouge grenat lorsqu'elles sont concentrées. Les cristaux sont également d'un rouge très-foncé. Les dissolutions très-acides, telles qu'on les obtient dans les analyses, contenant au moins des traces d'oxyde de fer, d'oxyde de cuivre, d'oxyde de nickel, ont les couleurs les plus diverses; très-souvent elles sont d'un très-beau vert, quelquefois même elles sont jaunes. Les dissolutions contenant des sels parfaitement purs deviennent d'un bleu plus ou moins foncé par la chaleur; elles reprennent la couleur rose ou rouge par refroidissement. Les sels desséchés, obtenus par l'évaporation des liqueurs acides, ont, en général, une couleur bleue ou violacée. Parmi les sels insolubles, nous signalerons l'hydrocarbonate, l'oxalate, le phosphate, l'arséniate et l'aluminate.

Hydrocarbonate. — Carbonates. — On obtient l'hydrocarbonate en versant progressivement une dissolution un peu étendue de carbonate alcalin dans un sel neutre de cobalt, dissous dans un assez grand volume d'eau. Il importe d'éviter tout excès de réactif, et même de cesser de verser la dissolution de carbonate alcalin avant que tout l'oxyde de cobalt soit précipité. Lorsque le réactif est en faible excès, l'hydrocarbonate de cobalt retient une proportion très-appréciable de carbonate alcalin, même après des lavages très-prolongés.

L'hydrocarbonate est rose, très-gélatineux, insoluble dans l'eau, très-notablement soluble dans les carbonates alcalins, surtout lorsqu'ils sont en dissolutions concentrées. On n'obtient pas la précipitation totale de l'oxyde de cobalt ainsi dissous, soit en portant les liqueurs à l'ébullition, soit en évaporant à siccité, et en traitant le résidu par l'eau bouillante. Il est soluble dans les acides, dans l'ammoniaque et dans le carbonate d'ammoniaque.

La dissolution dans le carbonate d'ammoniaque laisse déposer, par évaporation très-lente, des petits cristaux qui paraissent contenir l'oxyde de cobalt à l'état de carbonate neutre.

L'hydrocarbonate contient environ 22 pour 100 d'eau.

On connaît un autre composé qui a une couleur plus foncée; mais son analyse n'a pas été faite, et ses propriétés sont analogues à celles que nous venons d'exposer. Il est partiellement soluble dans les dissolutions de carbonates alcalins. On ne doit donc jamais employer les carbonates alcalins pour précipiter le cobalt dans les opérations analytiques.

Le carbonate de cobalt a des affinités très-grandes pour plusieurs carbonates, notamment pour le carbonate de chaux. Ainsi, lorsque dans une dissolution presque neutre, azotique ou chlorhydrique, contenant de l'oxyde de cobalt et de la chaux, on verse un grand excès de carbonate d'ammoniaque, on obtient un précipité d'un rose un peu violacé, qui est une combinaison des deux carbonates de chaux et de cobalt, mélangée de carbonate de chaux en excès. La précipitation du cobalt est complète, et le carbonate d'ammoniaque n'en dissout qu'une trace négligeable lorsque dans la liqueur proposée la chaux est en excès suffisant.

Oxalate. — L'oxalate de cobalt est d'un rose pâle; il est insoluble dans l'eau, soluble dans la plupart des acides forts. L'acide azotique et l'acide chlorhydrique très-étendus ne peuvent cepen-

dant dissoudre qu'une proportion assez faible de ce composé. L'oxalate se dissout assez facilement dans les dissolutions un peu concentrées des oxalates alcalins et de la plupart des oxalates solubles. Il se produit alors des oxalates doubles plus ou moins solubles. Il se dissout avec facilité dans l'oxalate d'ammoniaque, surtout en présence de l'ammoniaque en excès. La dissolution est très-stable; elle ne se trouble à l'air qu'au bout d'un temps très-long, en laissant déposer des cristaux d'oxalate double de cobalt et d'ammoniaque, peu solubles dans l'eau froide, mais très-solubles dans l'eau bouillante.

Phosphate. — On peut obtenir, par double décomposition, un phosphate hydraté, d'une couleur rose magnifique; il conserve sa couleur rose par dessiccation lente, à une température très-basse. Lorsqu'il est encore humide, il est très-gélatineux et très-volumineux; il est presque impossible de le laver. Après dessiccation, il est pulvérulent, et on parvient à lui enlever, par de nouveaux lavages à l'eau froide, les sels alcalins dont il était imprégné au moment de sa précipitation, et qu'on n'avait pu dissoudre complétement en lavant le phosphate gélatineux.

Ce phosphate rose, desséché longtemps à 100 degrés, perd de 25 à 26 pour 100 de son poids, et prend une couleur magnifique, d'un bleu violacé. Chauffé au rouge, il devient violet, avec reflets bleuâtres, en restant pulvérulent si la chaleur n'est pas trop élevée. Il fond au rouge vif; il est d'un violet rougeâtre après refroidissement. La masse fondue, porphyrisée, présente à peu près la même couleur violette que le phosphate chauffé au rouge et non fondu.

La perte de poids qu'éprouve le phosphate par calcination au rouge est de 29.15 ou de 29.55 pour 100, suivant qu'on ne chauffe pas jusqu'à fusion, ou suivant qu'on pousse le feu jusqu'à fusion parfaite du phosphate. Les compositions de ces divers composés peuvent être représentées par les formules suivantes :

Phosphate rose : $PO^5 + 3CoO + 9HO$.
Phosphate bleu, séché à 100 degrés : $PO^5 + 3CoO + HO$.
Phosphate violet, chauffé au rouge : $PO^5 + 3CoO$.

Le phosphate rose est très-facilement soluble dans les acides étendus, dans l'ammoniaque, dans le carbonate d'ammoniaque, et dans la plupart des sels ammoniacaux. Le phosphate bleu est

encore soluble dans les mêmes réactifs, mais avec beaucoup plus de lenteur. Le phosphate violet, surtout après fusion, ne se dissout que difficilement dans l'acide azotique et dans l'acide chlorhydrique étendus. Il se dissout assez bien dans les acides concentrés. L'ammoniaque et le carbonate d'ammoniaque n'exercent sur lui qu'une action extrêmement lente.

Arséniate. — On obtient, par double décomposition, un arséniate de cobalt hydraté qui présente beaucoup d'analogie avec le phosphate. Il est gélatineux et d'un beau rose au moment de sa précipitation; il devient un peu violacé par dessiccation à 100 degrés, et d'un assez beau violet par calcination au rouge. Il est facilement soluble dans les acides étendus, dans l'ammoniaque et dans les sels ammoniacaux, au moins tant qu'il n'a pas été chauffé jusqu'au rouge. Après une forte calcination, il ne se dissout facilement que dans les acides concentrés. Il répond à la formule $AsO^5 + 3\,CoO$. L'arséniate rose contient une proportion d'eau assez forte; elle n'a pas été déterminée avec la même exactitude que celle du phosphate.

Aluminate. — L'alumine et l'oxyde de cobalt peuvent se combiner par voie humide et par voie sèche. On ne prépare dans les fabriques qu'un seul aluminate, dont la composition est représentée par la formule $Al^2O^3 + CoO$. Les procédés de fabrication sont tenus secrets; on sait seulement que le produit livré au commerce a été fortement calciné.

Il est d'un bleu magnifique, inaltérable par les acides, par les alcalis, par les sulfures alcalins, et généralement par tous les réactifs de la voie humide. Il ne peut être attaqué que par voie sèche, par fusion prolongée avec la potasse en grand excès.

Les aluminates qu'on obtient dans les analyses sont solubles dans les acides un peu concentrés ; ils ne se dissolvent que très-imparfaitement dans les sels ammoniacaux, en présence de l'ammoniaque.

Caractères généraux. — Prenons pour exemple une dissolution chlorhydrique un peu acide.

Les alcalis, en dissolution un peu étendue, produisent un précipité d'un bleu plus ou moins violacé, d'oxyde hydraté, gélatineux, et volumineux ; il devient d'un gris sale, au contact de l'air, ou dans l'eau aérée ; il est cependant un peu moins alté-

rable que les protoxydes de manganèse et de fer. Le précipité peut être lavé, très-difficilement, à l'eau bouillante ; il prend une couleur olivâtre très-foncée lorsque les lavages ont été prolongés. Le changement de couleur est dû à la formation d'une quantité notable d'hydrate de sesquioxyde ; ainsi que nous l'avons déjà dit, la transformation du protoxyde en sesquioxyde, au contact de l'air, n'est jamais complète.

On n'arrive pas plus aisément à enlever les sels alcalins à l'oxyde de cobalt, en prenant les précautions convenables pour éviter la peroxydation partielle, ou bien en laissant se former une certaine proportion de sesquioxyde. On ne parvient à enlever la totalité des alcalis et des sels alcalins à l'oxyde de cobalt, par des lavages prolongés faits à l'eau bouillante, qu'après avoir entièrement transformé le protoxyde en peroxyde, par l'action du chlore en présence de la potasse en excès.

Les carbonates alcalins produisent un précipité rose, d'hydrocarbonate, partiellement soluble dans un excès de réactif, bien plus soluble dans les bicarbonates que dans les carbonates neutres. En portant les liqueurs alcalines à l'ébullition on précipite une partie de l'hydrocarbonate d'abord dissous, mais il en reste toujours une quantité appréciable dans la liqueur. Le précipité obtenu, à froid ou à 100 degrés, par les carbonates alcalins en excès, retient une proportion très-notable de carbonates alcalins, même après des lavages très-prolongés.

L'ammoniaque ne produit aucun précipité lorsque l'acide chlorhydrique libre est en excès suffisant, c'est-à-dire lorsque la totalité du cobalt peut passer à l'état de sel double ammoniacal ; la dissolution prend une couleur rouge un peu plus foncée, par exposition au contact de l'air.

Dans une liqueur presque neutre, l'ammoniaque produit d'abord un précipité violacé, qui se redissout ensuite avec facilité dans un excès de réactif ; au contact de l'air la liqueur ammoniacale devient très-rapidement presque brune.

Le carbonate d'ammoniaque, ajouté peu à peu en grand excès, produit d'abord un précipité rose d'hydrocarbonate, qui se redissout ensuite en totalité. La liqueur prend une coloration rouge très-belle, qui ne devient pas plus foncée au contact de l'air ; la liqueur contient la totalité du cobalt à l'état de sels doubles ammoniacaux ; ces sels peuvent être obtenus en cristaux par évaporation.

[illegible] les [illegible] [illegible], se [illegible] par d'autre acide [illegible] et à peine [illegible] par l'hydrogène sulfuré comme [illegible] complète en quelques heures. Le précipité de sulfure de cobalt n'est pas sensiblement soluble dans l'eau chargée d'hydrogène sulfuré.

Le sulfhydrate d'ammoniaque (dans une liqueur neutre ou ammoniacale) précipite entièrement le cobalt à l'état de sulfure parfaitement noir, insoluble dans le sulfhydrate, se rassemblant même plus facilement que le sulfure de fer : le sulfure se dissout à peu près en totalité dans une dissolution de potasse ; la liqueur est brune et un peu trouble. Il n'est pas possible de préciser les réactions qui produisent cette dissolution.

Les prussiates, jaune et rouge, produisent des précipités peu caractéristiques, d'un gris verdâtre très-foncé et d'un brun rouge ; ils sont insolubles dans l'acide chlorhydrique étendu.

Matières organiques. — La présence des matières organiques modifie notablement quelques-unes des réactions que nous venons d'exposer, notamment les précipitations par les alcalis, par les carbonates, par les phosphates et par les arséniates alcalins. Le sulfhydrate précipite toujours bien complétement le cobalt à l'état de sulfure ; dans les liqueurs qui contiennent des matières organiques, l'action du sulfhydrate et celle de l'hydrogène sulfuré sur une dissolution acétique sont les seules qui puissent être utilisées dans les analyses.

Chalumeau. — L'oxyde de cobalt, libre ou combiné, présente au chalumeau des caractères parfaitement tranchés.

Chauffé avec de la soude sur le charbon, et à la flamme intérieure, l'oxyde est réduit avec facilité : le métal ne fond pas, et reste disséminé sous forme d'une poudre grise dans l'alcali fondu.

Avec les carbonates alcalins, sur le platine et à la flamme extérieure, il y a fusion lorsque le réactif est en excès suffisant ; on obtient des perles d'un noir bleuâtre ; la fusion est bien plus facile avec le carbonate de potasse.

Avec le borax et avec le sel de phosphore, on obtient aux deux flammes des verres parfaitement fondus, colorés en bleu : la coloration est sensible pour des quantités très-faibles d'oxyde de cobalt ; lorsqu'on opère avec quelques centigrammes d'oxyde, les perles sont tellement colorées qu'elles paraissent presque noires.

Le mélange d'oxyde de manganèse ou d'oxyde de fer avec l'oxyde de cobalt modifie très-notablement la coloration bleue que l'oxyde de cobalt pur donne aux réactifs, borax et sel de phosphore. A la flamme extérieure, l'oxyde de manganèse donne

aux perles une coloration violette ; l'oxyde de fer donne des perles vertes ; à la flamme intérieure l'oxyde de manganèse a fort peu d'influence sur la coloration bleue donnée par l'oxyde de cobalt ; l'oxyde de fer donne aux perles une teinte verdâtre peu sensible.

Sels doubles formés par l'oxyde de cobalt. — L'oxyde de cobalt paraît avoir une grande tendance à former des sels doubles, notamment avec les alcalis et avec l'ammoniaque ; ces sels doubles ont été préparés et convenablement étudiés par divers chimistes. Nous n'avons pas ici à rappeler leurs propriétés, car on n'obtient jamais ces sels cristallisés dans les opérations analytiques : on a seulement à opérer sur des liqueurs neutres ou acides, contenant, avec l'oxyde de cobalt, une proportion d'alcalis fixes, ou d'ammoniaque, assez grande pour qu'on puisse considérer l'oxyde de cobalt comme étant en totalité à l'état de sels doubles. Il importe de signaler les modifications que cet état chimique apporte aux caractères généraux que nous venons d'exposer pour les sels simples.

Les dissolutions alcalines produisent très-difficilement la précipitation complète de l'oxyde de cobalt ; en présence des sels ammoniacaux il ne se forme aucun précipité à froid ; il faut faire chauffer pendant longtemps à l'ébullition, en employant une quantité d'alcali assez grande pour expulser entièrement l'ammoniaque. Lors même que la liqueur ne renferme pas d'ammoniaque, la précipitation de l'oxyde de cobalt exige un très-grand excès d'alcali. Le précipité produit est très-gélatineux, d'un blanc rosé très-sale ; il est impossible de lui enlever, par des lavages prolongés, les sels alcalins dont il est imprégné.

Les carbonates alcalins agissent encore avec plus de difficulté ; c'est à peine si le carbonate de soude produit un léger précipité dans une liqueur contenant beaucoup de sels ammoniacaux, non-seulement à froid, mais encore à l'ébullition.

Le phosphate et l'arséniate de soude ne précipitent pas complétement l'oxyde de cobalt, dans les liqueurs neutres qui renferment des sels ammoniacaux ; la présence des sels de soude et de potasse n'a pas une influence appréciable sur la précipitation de l'oxyde de cobalt par ces deux réactifs.

Les actions de l'hydrogène sulfuré et du sulfhydrate d'ammo-

niaque sont identiquement les mêmes sur les sels doubles et sur les sels simples.

Dissolution ammoniacale. — La dissolution de l'oxyde de cobalt dans l'ammoniaque devient très-promptement d'un rouge foncé, presque brun, par exposition au contact de l'air; ce changement de couleur est accompagné de modifications notables dans les caractères chimiques.

La liqueur *rose*, dans laquelle le cobalt est encore en totalité à l'état de protoxyde, ne laisse déposer aucun précipité quand on la traite à froid, par la potasse ou par la soude, en dissolution concentrée. Il faut employer un très-grand excès d'alcali, et chauffer longtemps à l'ébullition, pour arriver à la précipitation à peu près complète de l'oxyde de cobalt; le précipité est d'un gris verdâtre ou d'un blanc très-sale.

Au contraire, lorsque la liqueur ammoniacale a été pendant quelque temps exposée au contact de l'air, la potasse et la soude, employées en excès convenable, produisent à froid un précipité d'un vert plus ou moins foncé, qui peut être confondu avec l'oxyde de nickel, précipité dans les mêmes circonstances, par la potasse ou par la soude, à froid et dans une dissolution ammoniacale. Une partie du cobalt reste dans la liqueur, à moins qu'on ne la fasse chauffer pendant longtemps à l'ébullition.

Les carbonates alcalins ne produisent aucun précipité à froid; à l'ébullition, ils donnent des précipités d'un rose très-sale, surtout lorsqu'on les fait agir sur la liqueur ammoniacale devenue brune au contact de l'air; la précipitation est seulement partielle, lors même que, les carbonates alcalins étant en grand excès, on prolonge l'ébullition pendant plusieurs heures.

Le phosphate de soude ne produit aucun précipité à froid; la majeure partie du cobalt est précipitée à l'état de phosphate, d'une couleur verdâtre, lorsqu'on expulse toute l'ammoniaque par la chaleur.

L'hydrogène sulfuré et le sulfhydrate précipitent la totalité du cobalt à l'état de sulfure.

SESQUIOXYDE DE COBALT. Co^2O^3.

Le sexquioxyde de cobalt est noir; il est décomposé par la chaleur et ramené entièrement à l'état de protoxyde, au rouge très-vif. Pendant le refroidissement au contact de l'air le protoxyde absorbe une certaine quantité d'oxygène, et passe en partie à l'état d'oxyde intermédiaire.

Il forme avec l'eau un hydrate, d'un brun presque noir, qui contient 17.75 pour 100 d'eau. Cet hydrate est grenu, ce qui permet de le laver avec assez de facilité. On peut le dessécher à 100 degrés sans lui enlever une partie de son eau. Chauffé avec ménagements un peu au-dessus du rouge sombre, il perd toute son eau et n'abandonne qu'une proportion très-faible de son oxygène. Il y a cependant bien peu de différence entre le degré de chaleur auquel l'hydrate abandonne les dernières parties de l'eau et celle à laquelle le sesquioxyde commence à perdre de l'oxygène. Il est impossible, dans les analyses, de peser avec certitude le cobalt à l'état de sesquioxyde anhydre. Le poids de l'hydrate desséché à 100 degrés peut, au contraire, conduire à une détermination suffisamment exacte.

Le sesquioxyde se dissout lentement dans l'acide azotique étendu, dans l'acide sulfurique faible; les mêmes acides un peu concentrés agissent sur lui avec plus de facilité. Dans tous les cas, il y a décomposition du sesquioxyde, formation de sels de protoxyde, avec dégagement d'oxygène. L'acide chlorhydrique le dissout assez facilement, avec dégagement de chlore ou d'oxygène, suivant la température. On peut présumer, d'après ce dégagement de chlore, que le cobalt forme un sesquichlorure, très-peu stable en présence de l'acide chlorhydrique, et décomposable à une chaleur très-douce.

L'ammoniaque est sans action sur le sesquioxyde anhydre, et même sur l'hydrate desséché à 100 degrés; elle agit lentement sur l'hydrate encore humide; mais on ne connaît pas exactement la nature des composés qui prennent naissance. Il n'est pas notablement soluble dans le carbonate d'ammoniaque, dans les dissolutions de potasse, de soude et de carbonates alcalins.

Les réductifs acides, tels que l'acide sulfureux, l'acide phosphoreux, agissent lentement sur le sesquioxyde anhydre, rapide-

ment sur l'hydrate, en produisant des sels de protoxyde, dont les acides sont l'acide sulfurique, l'acide phosphorique.

Le sesquioxyde de cobalt anhydre contient :

Cobalt	71,07
Oxygène	28,93
	100,00

L'hydrate renferme :

Sesquioxyde	82,25
Eau	17,75
	100,00

Ces nombres conduisent à représenter sa composition par la formule $Co^2O^3 + 2HO$.

OXYDE INTERMÉDIAIRE. Co^3O^4.

L'existence de cet oxyde est un peu incertaine. On l'obtient par la calcination du protoxyde ou du sesquioxyde dans une atmosphère oxydante, et au rouge. En élevant plus ou moins la température, on obtient des oxydes dont la composition diffère un peu de celle que représente la formule Co^3O^4, en sorte que cette formule est pour ainsi dire une *limite* dont on approche plus ou moins, mais qu'on n'atteint jamais avec certitude.

Il est insoluble dans l'eau et même dans l'ammoniaque. Il n'est pas attaqué par l'acide azotique étendu ; le même acide un peu concentré dissout d'abord du protoxyde, sans dégagement d'oxygène ; la partie insoluble est alors presque entièrement du sesquioxyde.

Lorsqu'on fait chauffer un peu longtemps l'oxyde intermédiaire dans l'acide azotique concentré, il se dégage de l'oxygène, l'oxyde se dissout complétement, et la liqueur contient de l'azotate de protoxyde. L'action de l'acide sulfurique est analogue, mais plus énergique. L'acide chlorhydrique concentré le dissout un peu plus facilement, et avec un faible dégagement de chlore.

L'oxyde intermédiaire, dont la composition répond à la formule Co^3O^4, contient :

Cobalt	73,42
Oxygène	26,58
	100,00

L'hydrate de protoxyde de cobalt exposé au contact de l'air devient d'un vert olivâtre de plus en plus foncé. Il se forme du sesquioxyde de cobalt hydraté par la suroxydation du protoxyde ; mais il est bien difficile de constater si l'oxydation continue jusqu'à ce que le protoxyde soit entièrement transformé en sesquioxyde. Quelques chimistes admettent qu'il se forme seulement un hydrate d'oxyde intermédiaire Co^3O^4. L'analyse de cet hydrate nous paraît à peu près impossible, et nous n'émettrons aucune opinion à cet égard. L'oxyde Co^2O^3, préparé par voie sèche, est d'ailleurs le seul qui présente un intérêt dans les analyses.

§ 2. — Dosage du cobalt.

La détermination exacte du cobalt dans les minéraux et dans les produits d'art a toujours une grande importance, mais elle présente des difficultés assez grandes, variables avec la nature des corps qui accompagnent le cobalt dans les substances qui sont soumises à l'analyse. Nous examinerons successivement quelques-uns des cas qui se présentent le plus ordinairement, en commençant par le plus simple, celui d'une liqueur ammoniacale contenant comme acide l'acide azotique ou l'acide chlorhydrique, ne renfermant pas d'autre base fixe que l'oxyde de cobalt.

Dissolution ammoniacale contenant l'azotate ou le chlorure de cobalt. — Dans une pareille dissolution on peut peser le cobalt : à l'état de sesquioxyde hydraté, desséché à 100 degrés ; à l'état de métal ou d'oxyde intermédiaire ; à l'état de sulfure, calciné au rouge à l'abri du contact de l'air.

Dosage à l'état de sesquioxyde.

On verse dans la liqueur ammoniacale une dissolution concentrée de potasse pure, en quantité telle que l'alcali soit en grand excès relativement à l'acide ou aux acides de la liqueur. On chauffe à l'ébullition jusqu'à ce que l'ammoniaque soit certainement expulsée. Le cobalt est alors entièrement précipité, à l'état de protoxyde hydraté, insoluble dans la liqueur alcaline. Ce précipité est trop gélatineux pour qu'on puisse le laver ; il faut transformer le protoxyde en peroxyde, en faisant arriver du chlore dans la liqueur alcaline ; la transformation est achevée en quelques minutes lorsqu'on opère à une température voisine de 100 degrés. On reconnaît aisément à l'aspect grenu et à la couleur noire de

la partie insoluble le moment auquel la réaction est terminée.

Il est essentiel que la liqueur reste alcaline jusqu'au moment où on cesse de faire arriver du chlore. Ce gaz agit, en effet, sur le sesquioxyde de cobalt dès que la potasse libre est saturée, et le dissout lentement. Le sesquioxyde de cobalt se dépose avec lenteur; il faut attendre qu'il soit parfaitement rassemblé, décanter la liqueur, la remplacer par de l'eau pure, chauffer à l'ébullition pendant plusieurs heures, laisser de nouveau le sesquioxyde se rassembler, et continuer ainsi les lavages par décantations jusqu'à ce qu'on ait enlevé au peroxyde la totalité des sels alcalins dont il est imprégné au moment de sa formation.

Le seul moyen de reconnaître que le lavage a été poussé assez loin est le suivant : on évapore à sec la totalité du liquide provenant de la dernière décantation ; s'il ne laisse aucun résidu appréciable, le lavage est terminé ; si le résidu est notable, il faut continuer les lavages.

Lorsque le sesquioxyde de cobalt a été débarrassé de tous les sels alcalins, on le reçoit sur un filtre pesé d'avance, on le lave encore pendant quelque temps avec de l'eau bouillante, on sèche à 100 degrés, et on pèse ; l'augmentation de poids du papier est considérée comme due au sesquioxyde hydraté : il contient 82.25 pour 100 de sesquioxyde anhydre.

100 p. de sesquioxyde hydraté répondent à...	58,45	de cobalt métallique,
et à...	74,30	de protoxyde de cobalt.

Observation. — Ce procédé de dosage du cobalt peut donner un résultat très-exact. Les précautions les plus importantes sont celles que nous avons indiquées pour la transformation du protoxyde en sesquioxyde. Il faut maintenir la liqueur assez fortement alcaline jusqu'à la fin de l'action du chlore. On doit ajouter de nouveau de la potasse lorsqu'on s'aperçoit, à l'odeur, que le chlore n'est plus entièrement absorbé. Dans les décantations successives, il faut attendre que le sexquioxyde soit entièrement déposé. Cette dernière condition fait perdre beaucoup de temps.

Il est possible d'abréger notablement les opérations en faisant passer toutes les liqueurs décantées sur le filtre, pesé d'avance, sur lequel le sesquioxyde sera recueilli plus tard, alors que son lavage sera terminé. Lorsqu'on adopte cette marche, il est né-

cessaire de laver le filtre à l'eau bouillante après chacune des décantations. Il en résulte que si on arrive en un moins grand nombre de jours à la pesée du sesquioxyde, on n'atteint ce résultat qu'en prenant une peine plus grande, en s'astreignant à laver le filtre à plusieurs reprises.

Dosage à l'état d'oxyde intermédiaire et à l'état de métal.

On peut craindre que le sesquioxyde hydraté ne perde une partie de son eau par une dessiccation prolongée; ou bien, lorsque le poids du sesquioxyde n'est pas un peu fort, on peut admettre que les deux pesées du filtre lui-même produisent une erreur sensible, en raison de faibles différences dans l'état hygrométrique du papier. Dans tous les cas, il est prudent de vérifier le dosage en cherchant à peser le cobalt sous un autre état chimique. On peut transformer le sesquioxyde hydraté en oxyde intermédiaire, Co^3O^4, ou mieux encore en cobalt métallique.

Oxyde intermédiaire. — On sépare le mieux possible le sesquioxyde du filtre; on brûle le papier dans une capsule de porcelaine pesée d'avance. Aux cendres du filtre on ajoute l'oxyde, et on chauffe progressivement jusqu'au rouge, sous le moufle, ou du moins dans une atmosphère très-oxydante. Après avoir laissé la capsule exposée à la chaleur rouge pendant quinze ou vingt minutes, on retire du feu, on laisse refroidir, et on pèse. On chauffe de nouveau la capsule au rouge pendant quelques minutes; on pèse. On répète les calcinations et les pesées jusqu'à ce que le poids de l'oxyde devienne constant. On admet alors que l'oxyde calciné au rouge répond exactement à la formule Co^3O^4. L'augmentation de poids de la capsule permet de calculer le protoxyde ou le métal.

100 d'oxyde intermédiaire contiennent.....	73,42 de cobalt,
et répondent à.....	93,33 de protoxyde

Ainsi que nous l'avons déjà dit dans le paragraphe précédent, on ne peut pas arriver avec certitude, par la calcination du sesquioxyde, à la composition représentée par la formule Co^3O^4. La pesée de l'oxyde intermédiaire donne probablement un résultat plus exact que celle du sesquioxyde hydraté, mais elle ne présente pas encore le degré de rigueur qu'on doit chercher dans les analyses délicates. On n'arrive à un dosage rigoureusement exact qu'en pesant le cobalt à l'état métallique.

Cobalt métallique. — Le sesquioxyde hydraté est séparé du pa-

pier ; celui-ci est brûlé dans une capsule de porcelaine. Les cendres et l'oxyde sont placés dans une nacelle de porcelaine, pesée ou tarée avec exactitude ; la nacelle est introduite dans un tube de porcelaine, dans lequel on fait passer un courant un peu rapide d'hydrogène sec et pur. La réduction de l'oxyde de cobalt par l'hydrogène exige les mêmes précautions que celle de l'oxyde de fer ; elle doit être faite à une température un peu supérieure au rouge, bien que le cobalt métallique soit bien moins pyrophorique que le fer. Après refroidissement dans l'hydrogène, on retire la nacelle et on pèse. L'augmentation de poids donne très-exactement le cobalt métallique ; 100 de cobalt répondent à 127.13 de protoxyde de cobalt.

Dosage à l'état de sulfure.

La précipitation du cobalt à l'état de sulfure peut être faite de deux manières différentes : 1° en employant l'ammoniaque et le sulfhydrate ; 2° en faisant agir l'hydrogène sulfuré en présence de l'acide acétique. Dans le cas spécial que nous considérons maintenant, le sulfhydrate précipite bien complétement le cobalt ; les opérations sont très-simples ; on doit préférer ce réactif à l'hydrogène sulfuré. Nous décrirons cependant les deux procédés, afin de faciliter leur comparaison.

Ammoniaque et sulfhydrate. — On verse dans la liqueur de l'ammoniaque et un excès de sulfhydrate ; on agite vivement pendant quelques minutes ; on bouche la fiole et on attend que le sulfure de cobalt soit entièrement déposé. On décante alors la liqueur, et on la remplace par de l'eau très-légèrement chargée de sulfhydrate ; on agite encore pendant quelques minutes, on laisse déposer le sulfure ; on décante la liqueur claire, et on reçoit le sulfure sur un filtre. Il est peu utile de le laver longtemps, mais il est indispensable d'employer pour le lavage de la fiole, et pour la réunion du précipité au fond du filtre, de l'eau faiblement teintée par du sulfhydrate. La filtration ne présente pas trop de difficulté lorsqu'on suit la marche que nous venons d'indiquer. Il est essentiel de verser dans la liqueur acide, avant l'addition du sulfhydrate, la quantité d'ammoniaque strictement suffisante pour neutraliser les acides : le sulfure de cobalt imprégné d'ammoniaque s'altère facilement au contact de l'air.

Le sulfure de cobalt, retenant encore par adhérence une certaine quantité de sels ammoniacaux, notamment de sulfhydrate,

est séché à 100 degrés et séparé du papier. Ce dernier est brûlé à part dans une petite capsule de porcelaine. Les cendres et le sulfure, mélangés avec une petite quantité de soufre pulvérisé, sont chauffés au rouge, à l'abri du contact de l'air, dans un creuset de porcelaine taré ou pesé d'avance. On pèse après refroidissement. L'augmentation de poids du creuset peut être considérée comme représentant très-exactement le sulfure, CoS, qui contient 64.76 pour 100 de métal.

On réussit aisément la calcination à l'abri du contact de l'air en adoptant la disposition dont nous avons déjà parlé plusieurs fois. On met un peu de soufre pulvérisé au-dessus du sulfure de cobalt dans le creuset de porcelaine ; le creuset est placé dans un creuset de terre un peu grand ; l'intervalle entre les deux couvercles est garni de fragments de charbon. La calcination est d'abord conduite avec une grande lenteur, afin que les sels ammoniacaux et le soufre en excès puissent être expulsés sans qu'on ait à craindre l'entraînement partiel du sulfure de cobalt ; on chauffe ensuite, pendant dix minutes environ, au rouge presque vif. En opérant ainsi, on obtient le sulfure métallique parfaitement pur, répondant rigoureusement à la formule CoS ; on n'a pas à craindre de pertes appréciables : le dosage est très-exact.

Hydrogène sulfuré. — Le cobalt ne peut être entièrement précipité à l'état de sulfure par l'hydrogène sulfuré que dans une liqueur ne contenant pas d'autre acide libre que l'acide acétique ; il faut donc commencer par transformer la dissolution proposée, qui contient le cobalt à l'état de chlorure ou d'azotate.

La dissolution est rendue fortement ammoniacale, si elle ne l'est pas déjà ; l'ammoniaque libre est saturée par l'acide acétique étendu ; ce réactif doit être ajouté jusqu'au moment où la liqueur commence à rougir très-légèrement le papier de tournesol.

Dans cette liqueur, extrêmement étendue d'eau, ne contenant pas d'autre acide libre que l'acide acétique, à peine acidulée par cet acide, on fait arriver un courant très-rapide d'hydrogène sulfuré, en ayant l'attention d'agiter très-fréquemment à mesure que le sulfure métallique se dépose. Lorsque la liqueur est saturée d'hydrogène sulfuré, on bouche la fiole, et on laisse le gaz agir pendant au moins vingt-quatre heures ; pendant tout ce temps, on agite encore très-fréquemment. Le cobalt est alors entière-

ment précipité; le sulfure se trouve en grande partie bien rassemblé au fond de la liqueur, mais une petite quantité est adhérente aux parois, malgré la précaution, sur laquelle nous avons insisté, d'agiter pendant tout le temps nécessaire à la précipitation.

On décante la liqueur, et on lave le sulfure, par décantations, avec de l'eau chargée d'hydrogène sulfuré. Après chaque addition nouvelle de liquide, on agite vivement pendant plusieurs minutes; on parvient ainsi presque toujours à détacher des parois le sulfure qui était adhérent. On reçoit alors le précipité sur un filtre, on le sèche à 100 degrés, et on le calcine à l'abri du contact de l'air, après l'avoir mélangé avec un peu de soufre pulvérisé. On pèse le sulfure dans le creuset qui a servi à la calcination.

Lorsque la liqueur proposée contient seulement une petite quantité de cobalt, ou bien lorsqu'on néglige d'agiter le liquide pendant la précipitation, on n'arrive pas à séparer la totalité du sulfure adhérent aux parois ; on n'a sur le filtre qu'une portion plus ou moins considérable du précipité. Il faut alors conserver le sulfure qui a été reçu sur le filtre, en le tenant, autant que possible, à l'abri du contact de l'air. Dans ce but, on doit maintenir le filtre presque entièrement rempli d'une dissolution faible d'hydrogène sulfuré. On dissout par l'acide azotique faible le sulfure métallique adhérent aux parois de la fiole, et on traite la liqueur par l'ammoniaque et par le sulfhydrate. On reçoit le nouveau précipité sur le même filtre. On peut alors procéder à la dessiccation, à la calcination, et à la pesée.

Observation. — Ces opérations sont très-délicates, et, de plus, on n'arrive que très-difficilement à la précipitation totale du cobalt à l'état de sulfure, tandis qu'en faisant agir le sulfhydrate sur une liqueur ammoniacale, on obtient assez simplement un dosage fort exact. On ne doit donc se servir de l'hydrogène sulfuré, agissant sur une dissolution acétique, que dans les cas où il est impossible d'employer le sulfhydrate.

Acide sulfurique. — Oxyde de cobalt. — La présence de l'acide sulfurique dans la liqueur qui renferme l'oxyde de cobalt ne change rien aux opérations que nous venons d'indiquer, pour la détermination du cobalt à l'état de sesquioxyde ou à l'état de métal. Elle oblige, au contraire, à modifier notablement la précipitation à l'état de sulfure par le sulfhydrate.

En effet, dans le cas très-simple que nous avons d'abord considéré, d'une liqueur rendue faiblement ammoniacale, ne contenant que l'acide azotique ou l'acide chlorhydrique, le précipité de sulfure de cobalt produit par le sulfhydrate est imprégné de sels ammoniacaux volatils. On peut en débarrasser très-aisément le sulfure métallique par la calcination ; il est donc inutile de pousser très-loin le lavage.

Au contraire, dans le cas où la liqueur contient de l'acide sulfurique, il est indispensable d'enlever entièrement le sulfate d'ammoniaque au sulfure de cobalt avant de procéder à la calcination. Il faut donc multiplier les lavages par décantations, ou, mieux encore, dissoudre le sulfure dans l'acide chlorhydrique, avec quelques gouttes d'acide azotique, après l'avoir lavé deux ou trois fois, et le précipiter de nouveau par l'ammoniaque et par le sulfhydrate.

Lorsqu'on doit employer l'hydrogène sulfuré dans une liqueur acétique, pour précipiter le cobalt à l'état de sulfure, la présence de l'acide sulfurique est à peu près indifférente, parce qu'on doit laver le sulfure pendant très-longtemps avant de le faire passer sur le filtre. Au moment où le sulfure est soumis à la calcination, il ne renferme pas une quantité appréciable de sulfate d'ammoniaque.

Acide phosphorique. — Oxyde de cobalt. — Considérons maintenant une dissolution, azotique ou chlorhydrique, contenant de l'acide phosphorique et de l'oxyde de cobalt ; supposons qu'il s'agisse de doser l'oxyde de cobalt et l'acide phosphorique. On peut suivre plusieurs méthodes différentes pour la séparation de l'oxyde et de l'acide ; la plus simple est la suivante :

On verse dans la liqueur de l'ammoniaque et du sulfhydrate ; le cobalt est précipité complétement à l'état de sulfure, et séparé très-nettement de l'acide phosphorique, qui passe à l'état de phosphate d'ammoniaque. Le précipité de sulfure est imprégné de tous les sels ammoniacaux ; il faut le laver longtemps avec de l'eau chargée de sulfhydrate, pour lui enlever la totalité du phosphate d'ammoniaque.

On peut atteindre ce résultat par des décantations répétées, mais alors l'acide phosphorique se trouve dans des liqueurs d'un volume considérable, et sa précipitation est rendue très-

difficile. Il vaut mieux laver une seule fois le sulfure de cobalt par décantation, le dissoudre dans l'eau régale faible et très-chlorhydrique, et recommencer la précipitation par l'ammoniaque et par le sulfhydrate. Le lavage de ce second précipité se fait assez rapidement, et n'exige pas un volume bien grand de liquide.

Le sulfure de cobalt est enfin séché, calciné et pesé.

Quant à l'acide phosphorique, on est obligé de le précipiter par le sulfate de magnésie ammoniacal dans la liqueur, toujours très-étendue, qui renferme beaucoup de sels ammoniacaux et de sulfhydrate. La pesée du phosphate de magnésie donne pour l'acide phosphorique un nombre un peu incertain, tandis que le dosage du cobalt peut être fait avec beaucoup d'exactitude.

Acide arsénique. — Oxyde de cobalt. — Il faut procéder à peu près de même lorsque la liqueur proposée contient de l'acide arsénique et de l'oxyde de cobalt. On traite la liqueur par l'ammoniaque et par le sulfhydrate ; le précipité retient peut-être un peu d'arsenic à l'état de sulfoarséniate de cobalt ; il est certainement imprégné de sels ammoniacaux.

On doit achever la séparation du cobalt et de l'arsenic en redissolvant dans l'eau régale chlorhydrique le premier précipité, lavé une seule fois, par décantation, avec de l'eau chargée de sulfhydrate, et en recommençant la précipitation. Le cobalt est pesé à l'état de sulfure calciné à l'abri du contact de l'air.

Pour déterminer l'arsenic, il faut décomposer par l'acide chlorhydrique le sulfhydrate contenu dans les liqueurs décantées et filtrées, laver complétement le précipité, le recevoir sur un filtre pesé d'avance, sécher à 100 degrés, peser de nouveau ; on doit enfin doser le soufre sur une partie de ce précipité, et calculer l'arsenic par différence. L'évaluation de l'arsenic laisse toujours à désirer sous le rapport de l'exactitude.

Oxyde de cobalt. — Alcalis. — On a très-rarement à faire la recherche des alcalis dans une liqueur contenant du cobalt ; nous indiquerons plus loin la marche qu'il convient de suivre, en exposant les procédés d'analyse applicables aux produits d'art qui renferment de l'oxyde de cobalt, de la potasse ou de la soude, de l'acide phosphorique, etc. Nous ne parlerons maintenant que du dosage du cobalt dans une liqueur azotique ou chlorhydrique,

qui contient une proportion considérable de sels alcalins. On peut doser le cobalt : à l'état de sesquioxyde, desséché à 100 degrés ; à l'état métallique ; à l'état de sulfure.

Pour le dosage à l'état de sesquioxyde ou à l'état de métal, il faut opérer comme nous l'avons indiqué pour le cas d'une dissolution ammoniacale ; la présence des sels alcalins ne complique pas les lavages, puisqu'on fait passer le cobalt à l'état de sesquioxyde par l'action du chlore en présence de la potasse en excès. Lorsque la dissolution proposée contient de l'ammoniaque, il faut avoir soin de l'expulser en totalité, en faisant chauffer à l'ébullition avec de la potasse en excès, avant de faire agir le chlore sur la liqueur alcaline.

La précipitation du cobalt à l'état de sulfure réussit aisément par l'ammoniaque et par le sulfhydrate ; le précipité de sulfure de cobalt doit être lavé pendant longtemps, et par décantations, avec de l'eau chargée de sulfhydrate. On enlève plus sûrement et plus rapidement au sulfure de cobalt les sels alcalins dont il est imprégné, en dissolvant ce sulfure dans l'eau régale très-chlorhydrique, après deux ou trois décantations, et en répétant la précipitation par l'ammoniaque et par le sulfhydrate.

Le sulfure, bien lavé, est séché, calciné à l'abri du contact de l'air, et pesé.

Oxyde de cobalt. — Terres alcalines. — On peut suivre plusieurs méthodes différentes pour effectuer la séparation de l'oxyde de cobalt et des terres alcalines ; il faut choisir parmi ces méthodes celle qui paraît le plus commode, d'après la marche générale adoptée pour l'analyse des minerais et des produits d'art. Dans toutes, on cherche à précipiter le cobalt à l'état de sulfure, soit en employant du sulfhydrate d'ammoniaque, soit en faisant agir l'hydrogène sulfuré sur une liqueur acétique.

En exposant les procédés d'analyse des minéraux et des produits d'art du cobalt et du nickel, nous insisterons sur les modifications de détail qu'il convient d'apporter à la précipitation du cobalt dans les cas particuliers ; nous ne pouvons maintenant traiter la question que d'une manière générale.

Lorsque la dissolution proposée contient seulement l'acide azotique ou l'acide chlorhydrique, des terres alcalines, par exemple la chaux et l'oxyde de cobalt, la séparation réussit très-

nettement par le sulfhydrate. Au contraire, lorsque la liqueur renferme en outre de l'acide phosphorique ou de l'acide arsénique, ou bien du nickel, il faut recourir à l'action de l'hydrogène sulfuré en présence de l'acide acétique, seul acide libre.

Nous avons donc deux cas à considérer.

Premier cas. — Emploi du sulfhydrate. — Les opérations réussissent plus facilement lorsque la liqueur renferme seulement de l'acide chlorhydrique ; en présence de l'acide azotique on doit se servir de l'hydrogène sulfuré, en opérant comme nous l'indiquerons pour le second cas.

Dans la liqueur faiblement acide, un peu étendue, on fait arriver un courant rapide d'hydrogène sulfuré, on sature progressivement par l'ammoniaque l'acide chlorhydrique libre et la majeure partie de l'hydrogène sulfuré en excès. Le cobalt est seul précipité à l'état de sulfure, la terre alcaline reste en totalité dissoute.

Le sulfure de cobalt est imprégné de tous les sels qui se trouvent dans la liqueur ; il faut le laver à plusieurs reprises, par décantations, avec de l'eau chargée de sulfhydrate. Ces lavages suffisent presque toujours pour enlever au sulfure de cobalt les sels de chaux qui lui sont adhérents au moment de la précipitation : cependant, lorsque la dissolution proposée renferme une proportion considérable de terre alcaline, ce qui arrive très-rarement, on ne doit pas compter sur des lavages très-prolongés pour obtenir le sulfure de cobalt parfaitement pur. Ces lavages auraient d'ailleurs un grave inconvénient, celui d'obliger à doser la chaux dans des liqueurs extrêmement étendues.

Dans ce cas spécial, il convient de procéder de la manière suivante : on lave deux ou trois fois par décantation le sulfure de cobalt, précipité par l'hydrogène sulfuré et par l'ammoniaque ; on le dissout ensuite dans l'acide chlorhydrique, auquel on ajoute seulement quelques gouttes d'acide azotique ; on recommence la précipitation du cobalt par l'hydrogène sulfuré et par l'ammoniaque ; le lavage du second précipité doit être fait encore avec de l'eau chargée de sulfhydrate ; il peut être terminé assez rapidement.

Le sulfure de cobalt, une fois que son lavage est achevé, est reçu sur un filtre, séché, calciné à l'abri du contact de l'air, et pesé.

Pour déterminer la chaux il faut réunir toutes les liqueurs

décantées à celles qui proviennent de la filtration, ajouter de l'oxalate d'ammoniaque, et laisser le réactif agir pendant deux jours au moins. La chaux doit être ensuite pesée à l'état de sulfate.

Second cas. — Emploi de l'hydrogène sulfuré. — Le sulfhydrate d'ammoniaque ne peut pas être employé pour la précipitation du cobalt dans un certain nombre de cas, notamment lorsque la liqueur renferme de l'acide phosphorique, de l'acide arsénique, de l'oxyde de nickel, etc. Prenons pour exemple une dissolution chlorhydrique, contenant : oxyde de cobalt, chaux, acide phosphorique.

On ajoute à la liqueur une quantité un peu grande, de 100 à 150 centimètres cubes, d'acide acétique ; on sature progressivement par l'ammoniaque la majeure partie des acides, de telle manière que la liqueur rougisse à peine le papier bleu. On étend de beaucoup d'eau ; on fait arriver l'hydrogène sulfuré ; on opère comme nous l'avons indiqué dans le premier exemple du dosage du cobalt. Le sulfure précipité adhère en partie aux parois de la fiole ; la majeure partie se rassemble assez nettement au fond de la liqueur faiblement acidulée. On lave par décantations, avec de l'eau chargée d'hydrogène sulfuré, très-légèrement acidulée par l'acide acétique. Ces lavages très-prolongés enlèvent la totalité des sels de chaux au sulfure de cobalt, même à la partie qui est adhérente aux parois.

On reçoit le sulfure de cobalt sur un filtre ; on dissout par l'acide chlorhydrique, avec quelques gouttes d'acide azotique, le sulfure attaché aux parois, et on traite la liqueur par l'ammoniaque et le sulfhydrate ; on fait passer ce nouveau précipité sur le filtre, sur lequel se trouve déjà la majeure partie du sulfure de cobalt : on pèse le sulfure calciné à l'abri du contact de l'air.

Les déterminations de la chaux et de l'acide phosphorique présentent des difficultés bien plus grandes : il faut d'abord décomposer le sulfhydrate par l'acide chlorhydrique, réunir les deux liqueurs acides, acétique et chlorhydrique, chauffer et filtrer pour séparer le soufre, concentrer la liqueur par évaporation, et saturer par l'ammoniaque.

Dans le précipité il faut chercher la chaux et l'acide phosphorique : dans la liqueur ammoniacale se trouve encore une partie de l'un des deux corps, en sorte que, soit pour la terre alcaline,

soit pour l'acide phosphorique, le dosage est divisé en deux parties. Nous n'avons pas à revenir ici sur ces difficultés, sur lesquelles nous avons insisté longuement dans notre second volume.

Oxyde de cobalt. — Alumine. — La séparation de l'alumine et de l'oxyde de cobalt peut être faite par les procédés qui servent à séparer l'alumine et l'oxyde de fer. On peut encore la réussir assez nettement en précipitant le cobalt à l'état de sulfure par l'hydrogène sulfuré, agissant sur une liqueur faiblement acidulée par l'acide acétique.

Nous indiquerons en peu de mots les précautions qu'il convient de prendre dans les deux procédés qui sont employés le plus ordinairement dans les analyses des minéraux du cobalt; nous en décrirons un troisième dans le paragraphe 3, en exposant l'analyse de l'aluminate de cobalt.

Premier procédé. — Réduction par l'hydrogène. — Supposons qu'il s'agisse d'une liqueur azotique ou chlorhydrique, contenant seulement l'alumine et l'oxyde de cobalt. On verse dans la liqueur de l'ammoniaque en grand excès, on porte à l'ébullition, on laisse déposer le précipité, et on le lave par décantations, en employant de l'eau chargée d'une petite quantité d'ammoniaque.

La liqueur ammoniacale contient la majeure partie du cobalt: le précipité renferme la totalité de l'alumine, retenant une proportion très-variable, mais toujours appréciable d'oxyde de cobalt.

On conserve la liqueur ammoniacale jusqu'à ce qu'on ait achevé la séparation en traitant le précipité.

Le précipité est reçu sur un filtre, séché et calciné au rouge vif. Il est ensuite pulvérisé, placé dans une nacelle de porcelaine; celle-ci est introduite dans un tube de porcelaine, dans lequel on fait passer un courant d'hydrogène pur et sec; on chauffe ensuite jusqu'au rouge, pendant une heure au moins, et on laisse refroidir en continuant à faire passer l'hydrogène. La matière, retirée de la nacelle, contient l'alumine fortement calcinée et le cobalt métallique; on la traite par l'eau faiblement acidulée par l'acide chlorhydrique. Cet acide laisse l'alumine indissoute, et dissout le métal. On reçoit l'alumine sur un filtre, et on la pèse après calcination. On réunit la liqueur chlorhydrique à la dissolution ammoniacale; on précipite le cobalt par le sulfhydrate d'ammoniaque, on pèse le sulfure calciné.

En opérant ainsi on obtient pour le cobalt une détermination assez exacte ; celle de l'alumine est au contraire peu rigoureuse. Il est presque impossible d'éviter qu'un peu d'alumine ne soit entraîné par le courant gazeux, pendant la réduction de l'oxyde de cobalt par l'hydrogène : on ne peut pas avoir une vérification, ou plutôt un moyen de correction du poids de la terre, comme dans la séparation de l'alumine et de l'oxyde de fer. Dans la matière calcinée, qui est ensuite soumise à l'action de l'hydrogène, le degré d'oxydation du cobalt est incertain ; on ne peut tirer aucune indication de la somme des poids des deux oxydes.

Second procédé. — Précipitation par l'hydrogène sulfuré. — Considérons encore une liqueur azotique ou chlorhydrique, contenant seulement de l'alumine et de l'oxyde de cobalt ; on traite par l'ammoniaque, on lave le précipité avec de l'eau ammoniacale, en procédant par décantations : on conserve la liqueur, qui renferme la majeure partie de l'oxyde de cobalt.

On dissout le précipité dans l'acide acétique ; on sature à peu peu près complétement l'acide en excès par l'ammoniaque. Dans la liqueur très-étendue, à peine acide, on précipite le cobalt par l'hydrogène sulfuré : on lave le précipité de sulfure avec de l'eau acidulée par l'acide acétique, chargée d'hydrogène sulfuré.

Le sulfure est presque en entier adhérent aux parois de la fiole, il est donc à peu près inutile de recevoir d'abord sur un filtre la partie qu'il est possible de détacher : on dissout la totalité du sulfure dans l'acide chlorhydrique, avec quelques gouttes d'acide azotique ; on précipite le métal à l'état de sulfure par l'ammoniaque et par le sulfhydrate. Il est prudent de n'ajouter le sulfhydrate que deux ou trois heures après avoir rendu la liqueur fortement ammoniacale.

Il est possible que le sulfure métallique ait retenu un peu d'alumine : on doit séparer le précipité produit par l'ammoniaque, lorsque ce réactif sépare un peu d'alumine. C'est seulement dans la liqueur ammoniacale parfaitement claire qu'il faut ajouter le sulfhydrate. Avec cette précaution on obtient le sulfure de cobalt tout à fait exempt d'alumine ; on le réunit à celui que donne le sulfhydrate dans la première liqueur ammoniacale ; on calcine le sulfure à l'abri du contact de l'air, et on pèse. Le nombre obtenu est en général suffisamment exact.

La détermination de l'alumine est extrêmement difficile : cette base se trouve en grande partie, ordinairement même en totalité, dans les liqueurs acétiques, chargées d'hydrogène sulfuré. Il peut en exister une petite quantité dans la seconde liqueur ammoniacale, qui a été ensuite traitée par le sulfhydrate, la précipitation de l'alumine par l'ammoniaque et par le sulfhydrate n'étant pas complète en présence de l'acide acétique[1]. Enfin l'ammoniaque, versée dans la dissolution du sulfure de cobalt dans l'acide chlorhydrique, donne quelquefois un léger précipité d'alumine.

Il est presque rationnel de négliger l'alumine que retient la liqueur sulfhydratée ; on est certain de ne perdre ainsi qu'une quantité réellement très-faible d'alumine ; tandis qu'en réunissant cette dissolution aux liqueurs acétiques, qui renferment à peu près la totalité de l'alumine, on augmente dans un rapport très-notable les pertes qu'on ne peut éviter en traitant ces liqueurs seules.

Nous conseillons de s'occuper seulement des liqueurs acétiques, auxquelles on ajoute la petite quantité d'alumine que l'ammoniaque a précipité dans la dissolution régale.

On chasse l'hydrogène sulfuré par la chaleur, on filtre pour séparer le soufre ; on évapore lentement à sec, afin d'expulser entièrement l'acide acétique ; on traite le résidu par l'acide chlorhydrique, et on précipite l'alumine par l'ammoniaque ; on pèse l'alumine avec les précautions indiquées dans le second volume. Il y a certainement perte d'alumine pendant l'évaporation à sec des liqueurs acétiques ; on est même exposé à des pertes appréciables pendant la calcination ; on doit donc trouver pour l'alumine un nombre trop faible.

Alumine. — Acide phosphorique. — Oxyde de cobalt. — Alcalis. — Les difficultés sont plus grandes encore lorsque, dans l'analyse d'un produit d'art, on doit faire la séparation de l'oxyde de cobalt, de l'alumine, des alcalis et de l'acide phosphorique : le cobalt est le seul qui puisse être dosé avec une exactitude convenable.

Considérons une dissolution chlorhydrique contenant ces dif-

[1] Le précipité de sulfure de cobalt, produit par l'hydrogène sulfuré, est imprégné d'acide acétique ; lorsqu'on dissout le sulfure par l'eau régale, la liqueur chlorhydrique se trouve contenir un peu d'acide acétique.

férents corps ; la liqueur doit être divisée en deux parties : dans l'une on cherche à doser l'acide phosphorique, l'alumine et l'oxyde de cobalt ; l'autre partie est consacrée à la détermination des alcalis.

Dosage du cobalt, de l'acide phosphorique, de l'alumine. — On traite la liqueur chlorhydrique par l'acide acétique et par l'ammoniaque, de manière à obtenir une dissolution à peine acidulée, très-étendue, ne contenant pas d'autre acide libre que l'acide acétique ; on précipite le cobalt par l'hydrogène sulfuré, en suivant la marche que nous avons tracée précédemment.

Il est un peu difficile d'arriver à la précipitation totale du cobalt, surtout lorsque la dissolution proposée renferme beaucoup d'alumine et d'acide phosphorique ; on est obligé de laisser la liqueur acétique un peu fortement acide ; c'est en étendant progressivement d'eau, à mesure que l'hydrogène sulfuré agit sur le sel de cobalt, qu'il faut chercher à obtenir la précipitation complète.

Le sulfure de cobalt se sépare lentement, adhère en grande partie aux parois des fioles, et retient une proportion appréciable d'acide phosphorique et d'alumine. On est obligé de redissoudre ce sulfure dans l'eau régale très-chlorhydrique, de transformer de nouveau la dissolution chlorhydrique en liqueur acétique, et de répéter la précipitation par l'hydrogène sulfuré. En opérant ainsi on arrive, bien que péniblement, à obtenir la totalité du cobalt à l'état de sulfure suffisamment pur : on pèse le sulfure après calcination.

L'alumine et l'acide phosphorique se trouvent dans des liqueurs d'un volume considérable, renfermant des acides acétique et chlorhydrique, de l'hydrogène sulfuré et des alcalis ; il ne faut tenir compte des alcalis que pour les difficultés qu'ils apportent aux lavages.

On évapore progressivement jusqu'à siccité, après avoir ajouté un peu d'acide chlorhydrique ; on traite le résidu par l'acide chlorhydrique ; on ajoute de l'ammoniaque en excès. En général, l'alumine est en proportion assez grande pour entraîner la totalité de l'acide phosphorique ; il n'y a plus rien à chercher dans la liqueur ammoniacale. On traite le précipité comme nous l'avons exposé dans notre second volume, pour séparer et pour doser l'alumine et l'acide phosphorique.

Quelquefois cependant l'acide phosphorique se trouve en excès relativement à l'alumine, et alors, l'ammoniaque ne précipite pas entièrement l'acide ; elle ne sépare même pas complétement l'alumine. La composition des produits d'art est toujours connue avec approximation d'après les procédés de fabrication ; on sait donc d'avance lequel des deux corps, alumine, acide phosphorique, se trouve en excès. Lorsque l'acide est dominant, il faut ajouter à la liqueur chlorhydrique, avant de précipiter par l'ammoniaque, un poids connu de peroxyde de fer, suffisant pour que les deux bases, alumine et oxyde de fer, entraînent certainement la totalité de l'acide phosphorique.

On effectue ensuite la séparation de l'acide phosphorique, qui est pesé à l'état de phosphate de magnésie ; on pèse ensemble l'alumine et l'oxyde de fer. Connaissant le poids de l'oxyde métallique, on évalue l'alumine par différence.

Détermination des alcalis. — Ainsi que nous venons de le dire, on sait d'avance si la liqueur proposée contient ou non l'acide phosphorique en excès relativement à l'alumine : dans le cas où la proportion de l'acide phosphorique est dominante, on ajoute à la dissolution chlorhydrique une quantité convenable d'oxyde de fer[1]. Dans les deux cas, c'est-à-dire avec ou sans addition d'oxyde de fer, on sature l'acide par l'ammoniaque, et on fait chauffer pendant plusieurs heures à l'ébullition. Le précipité contient la totalité de l'acide phosphorique, de l'alumine, du peroxyde de fer, avec une certaine quantité d'oxyde de cobalt. On le lave deux ou trois fois par décantations ; comme il est un peu volumineux et très-gélatineux, il est impossible de lui enlever complétement les sels dont il est imprégné ; il convient de le dissoudre dans l'acide azotique, et de recommencer la précipitation par l'ammoniaque, et les lavages par décantations. On reçoit enfin le précipité sur un filtre.

On arrive ainsi à obtenir une liqueur ammoniacale, très-étendue, contenant des acides azotique et chlorhydrique, renfermant à peu près la totalité des alcalis, en présence d'une quantité considérable de sels ammoniacaux ; cette liqueur contient en outre la majeure partie de l'oxyde de cobalt. On précipite le cobalt par le sulfhydrate, on sépare le précipité par filtration, et on le lave

[1] L'oxyde de fer doit être, bien entendu, dissous d'abord dans l'acide chlorhydrique.

sur le filtre avec de l'eau chargée de sulfhydrate. Le précipité étant produit dans une liqueur très-étendue, et n'étant pas très-gélatineux, il n'est pas utile de procéder par décantations, ce qui augmenterait encore beaucoup le volume des liqueurs.

On décompose le sulfhydrate par l'acide chlorhydrique ; on chauffe pour chasser l'hydrogène sulfuré et pour rassembler le soufre ; on filtre de nouveau. Il faut ensuite : évaporer le liquide à siccité ; chauffer doucement le résidu pour décomposer ou volatiliser les sels ammoniacaux ; peser les chlorures alcalins, et procéder, s'il y a lieu, à la séparation de la potasse et de la soude.

Nous avons déjà signalé les pertes de chlorures alcalins qui sont faites pendant l'évaporation à sec et pendant l'expulsion des sels ammoniacaux. Ces pertes sont d'autant plus grandes que les liqueurs acides sont plus étendues ; c'est-à-dire elles augmentent à mesure qu'on apporte des soins plus grands à enlever les sels alcalins aux précipités, de phosphates d'alumine et d'oxyde de fer, et de sulfure de cobalt. On ne peut donc espérer pour les alcalis qu'une approximation douteuse.

Oxyde de cobalt. — Oxyde de manganèse. — Le cobalt et le manganèse ne se présentent ensemble que dans un très-petit nombre d'espèces minérales ; on a presque toujours à chercher une très-petite quantité de cobalt en présence d'une proportion relativement considérable de manganèse. C'est là le seul cas qu'il nous paraisse utile de considérer.

Supposons une dissolution chlorhydrique renfermant seulement les oxydes de manganèse et de cobalt, ce dernier étant en quantité très-petite.

On ne peut arriver à la séparation des deux métaux qu'en précipitant le cobalt à l'état de sulfure par l'hydrogène sulfuré, agissant sur une liqueur acétique très-étendue, à peine acide. On transforme la liqueur chlorhydrique en dissolution acétique, en opérant comme nous l'avons indiqué déjà plusieurs fois. On ajoute un certain volume d'acide acétique, on sature presque complétement par l'ammoniaque ; on étend de beaucoup d'eau.

On fait arriver dans la liqueur un courant très-rapide d'hydrogène sulfuré, et on laisse agir le réactif en très-grand excès pendant au moins vingt-quatre heures ; le cobalt seul est précipité. On lave le sulfure avec de l'eau légèrement acidulée par l'acide

acétique, saturée d'hydrogène sulfuré. On pèse le cobalt à l'état de sulfure. Quant au manganèse, on le précipite à l'état de sulfure, en saturant par l'ammoniaque l'acide acétique et l'hydrogène sulfuré que renferment les liqueurs provenant des décantations et de la filtration; on transforme le sulfure en oxyde rouge par grillage et calcination.

Observation. — Le procédé de séparation des deux métaux ne réussit que lorsqu'on fait agir l'hydrogène sulfuré en excès considérable, pendant les lavages aussi bien que pour la précipitation du sulfure de cobalt. La solubilité du sulfure de manganèse dans l'eau saturée d'hydrogène sulfuré empêche seule qu'une portion appréciable de ce métal ne soit entraînée dans la précipitation du sulfure de cobalt.

Toutes les fois que le réactif est en proportion seulement suffisante pour précipiter le cobalt, on reconnaît aisément que ce sulfure est accompagné de sulfure de manganèse. En lavant alors le précipité complexe avec de l'eau saturée d'hydrogène sulfuré, on voit le sulfure de manganèse se dissoudre rapidement; le précipité prend en peu de temps la couleur et l'aspect bien caractérisés du sulfure de cobalt pur.

Oxyde de fer. — Oxyde de cobalt. — Presque tous les minéraux et les produits d'art du cobalt contiennent du fer; on a très-fréquemment à effectuer la séparation des oxydes de ces deux métaux.

Prenons pour exemple une liqueur chlorhydrique contenant seulement le peroxyde de fer et le protoxyde de cobalt.

On verse de l'ammoniaque en excès, on fait chauffer à l'ébullition pendant environ douze heures, en ajoutant de l'ammoniaque à mesure que le réactif est volatilisé par l'action de la chaleur ; on lave le précipité avec de l'eau ammoniacale, d'abord par décantations, ensuite sur un filtre.

Le peroxyde de fer est entièrement précipité et ne retient pas une quantité appréciable d'oxyde de cobalt après des lavages un peu prolongés. Cependant lorsque le volume du peroxyde de fer est un peu fort, et lorsque, en même temps, la liqueur proposée contient beaucoup de cobalt, il est nécessaire de redissoudre le peroxyde de fer, lavé à deux ou trois reprises par décantation, et de recommencer la précipitation par l'ammoniaque.

Dans les cas les plus difficiles, il suffit de deux précipitations par l'ammoniaque, et de lavages un peu prolongés avec de l'eau ammoniacale, pour produire la séparation très-nette des deux oxydes. Le peroxyde de fer n'a pas pour l'oxyde de cobalt une affinité aussi grande que celle qu'il possède pour la chaux, pour la magnésie, pour les oxydes de zinc et de cuivre.

Le peroxyde de fer est pesé après calcination ; le cobalt est précipité par le sulfhydrate, et pesé à l'état de sulfure.

De tous les procédés qui ont été proposés pour la séparation des deux métaux, celui que nous venons d'exposer est le plus simple, et c'est en même temps celui qui donne les meilleurs résultats.

§ 3. — Minéraux et produits d'art.

Le cobalt ne forme qu'un très-petit nombre d'espèces minérales, et toutes sont fort peu abondantes. Nous examinerons seulement les plus importantes, le sulfure, l'arséniure, le sulfo-arséniure, l'oxyde, l'arséniate et le sulfate : ces trois dernières espèces sont évidemment des produits d'altération des minéraux sulfurés et arséniés par les agents atmosphériques.

Les produits d'art sont également peu nombreux ; nous n'avons à examiner que l'oxyde, et les diverses couleurs bleues, qui contiennent l'oxyde de cobalt à l'état de silicate ou d'aluminate.

SULFURE DE COBALT.

On a signalé plusieurs variétés de minéraux contenant principalement du soufre et du cobalt : les uns paraissent contenir le protosulfure, les autres le sesquisulfure. On ne doit cependant pas admettre encore comme parfaitement démontrée l'existence de deux sulfures différents, car on ne peut pas accorder pleine confiance aux analyses qui ont été publiées.

D'un côté, les minéraux étant très-rares, on a opéré les dosages sur des poids très-petits de matière ; d'un autre côté, ces minéraux contiennent, à l'état de mélange, des pyrites de fer et de cuivre ; la composition de ces pyrites n'est pas tellement nette qu'on puisse calculer, d'après les résultats des analyses, la proportion exacte du soufre qui se trouve combiné avec le cobalt.

Protosulfure. — Syepoorite. — Cette espèce minérale n'a encore été signalée que dans les environs de *Syepoor*, dans les Indes ; elle se présente en veinules et en mouches dans la pyrite magnétique ; celle-ci forme des filons ou des amas dans les micaschistes.

Le sulfure de cobalt est compacte, d'un gris d'acier tirant sur le jaune ; sa densité est de 5.45 ; ses propriétés chimiques sont celles du sulfure préparé artificiellement.

On n'a publié qu'une seule analyse de ce minéral ; elle a donné :

Cobalt	64,64
Soufre	35,36
	100,00

Sesquisulfure. — C'est le composé auquel on donne, dans la plupart des traités de minéralogie, le nom de *sulfure de cobalt*. Il n'a été signalé que dans les localités suivantes : dans la mine de *Bastnaës*, près de *Riddarhyttan*, en Suède ; dans la mine dite *Jungfergrube*, près de *Müsen*, pays de Siegen ; dans la mine *La Motte*, dans le Missouri ; à *Finksburg*, dans le Maryland.

En Suède, le sulfure de cobalt forme des veines et des veinules dans le cuivre pyriteux, et les deux espèces minérales ne sont pas nettement séparées ; les échantillons de sulfure de cobalt, qui ont été triés avec le plus grand soin, contiennent une proportion variable, mais très-appréciable, de cuivre et de fer.

De même aussi, dans le Maryland, le sulfure de cobalt est accompagné de cuivre pyriteux. Dans le pays de Siegen, le sulfure est en veinules et en mouches dans du sulfate de baryte et dans du fer carbonaté spathique. Dans le Missouri, le sulfure de cobalt est mélangé avec de la galène.

Dans aucune de ces localités on n'a trouvé de cristaux bien nets : le minéral se présente presque toujours avec la texture cristalline, quelquefois avec la texture compacte.

Les clivages rectangulaires indiquent que la forme primitive des cristaux est le cube ; la couleur est le gris d'acier un peu pâle ; l'éclat est métallique ; la densité varie de 4.80 à 5.00. Le sulfure de cobalt est peu dur, il s'écrase aisément sous le pilon. Il n'est pas attaqué par l'acide chlorhydrique étendu ; l'acide azotique et l'eau régale dissolvent au contraire avec beaucoup de facilité les métaux que renferme le minéral.

Nous citerons les analyses de quelques échantillons de sulfure de cobalt.

	Bastnaës.	Müsen.	Maryland.
Cobalt	43,20	43,86	37,25
Cuivre	14,40	4,10	17,48
Fer	3,53	5,31	1,26
Soufre	38,50	41,00	41,93
Gangue	0,33	4,67	»
	99,96	98,94	97,92

Le minéral provenant du Maryland contient en outre un peu de nickel. Ce même métal a été trouvé en proportion assez grande dans quelques échantillons provenant du pays de Siegen.

Nous ne donnerons pas l'analyse de cette espèce minérale ; les principales difficultés qu'on ait à surmonter sont relatives à la séparation de l'oxyde de cobalt des oxydes de cuivre et de nickel ; les procédés de séparation de ces oxydes ne peuvent être exposés avec les détails convenables que dans les chapitres suivants.

ARSÉNIURE DE COBALT.

Le cobalt arsenical se présente en veines et en veinules dans des filons plus ou moins puissants, exploités dans les gneiss ou dans les micaschistes. Ces filons contiennent soit des gangues terreuses, principalement du calcaire spathique, soit des minerais métalliques divers, du mispickel, du nickel arsenical, du sulfoarséniure de cobalt ou de nickel, du cuivre gris, de l'arsenic natif, etc. Ces minerais sont presque toujours assez notablement argentifères ; quelquefois même on distingue dans l'arséniure de cobalt des filaments continus d'argent natif.

Le cobalt arsenical se présente parfois en cristaux bien nets, plus ordinairement il a la texture cristalline ou concrétionnée. La forme primitive, et en même temps la plus ordinaire, des cristaux, est le cube ; les clivages se rapportent à l'octaèdre. Il est d'un blanc grisâtre, très-éclatant à la cassure fraîche ; mais l'éclat se ternit rapidement à l'air, et la couleur de la surface passe en quelque temps au gris foncé, presque terne. Sa densité varie de 6.466 à 7.20.

Il est assez dur, mais il se pulvérise facilement. Il est inattaquable par l'acide chlorhydrique, par l'acide sulfurique étendu,

et en général par tous les acides non oxydants ; l'acide azotique et l'eau régale le dissolvent assez facilement.

Le cobalt arsenical est exploité dans plusieurs mines : à *Freyberg*, *Annaberg*, *Schneeberg* (en Saxe) ; à *Joachimsthal* (Bohême) ; à *Riechelsdorf* (Hesse) ; à *Huelsparnon* (Cornouailles) ; à *Tunaberg* (Suède), etc. Il existe en petites quantités dans les Alpes, dans les Pyrénées, dans l'Amérique du Nord.

On a fait des analyses très-nombreuses sur des échantillons cristallisés, ou seulement à texture cristalline, provenant de ces diverses localités. Les nombres obtenus portent à considérer l'espèce minérale pure comme se rapportant à la formule $CoAs$, c'est-à-dire comme contenant :

Cobalt	28,17
Arsenic	71,83
	100,00

On n'a pas encore trouvé de cristaux ayant rigoureusement cette composition ; ceux qui paraissent le mieux définis et les plus purs renferment quelques centièmes de fer, de nickel, de cuivre, et même des traces de soufre. On doit admettre qu'ils contiennent, à l'état de mélange intime avec l'arséniure de cobalt, des arséniures ou des sulfoarséniures de divers métaux, nickel, fer, cuivre. Dans les échantillons à texture cristalline ou concrétionnée, la proportion des métaux autres que le cobalt est presque toujours assez forte. On a trouvé jusqu'à 19 pour 100 de fer et 20 pour 100 de nickel.

Nous citerons quelques exemples.

		Riechelsdorf.	Tunaberg.	Schneeberg.
Cobalt	20,31	16,57	23,44	13,95
Nickel	»	12,15	»	1,79
Cuivre	0,16	0,45	»	1,39
Fer	3,42	2,30	4,95	11,71
Arsenic	74,21	68,73	69,46	70,37
Soufre	0,88	»	0,90	0,66
	98,98	100,00	98,75	99,87

Les échantillons provenant de Schneeberg renferment souvent du bismuth.

SULFOARSÉNIURE DE COBALT. — COBALT GRIS.

Le sulfoarséniure de cobalt, désigné plus souvent sous le nom de *cobalt gris*, peut être considéré comme le minerai le plus ordinaire. Il se présente en veines, parfois un peu puissantes, dans des filons traversant des terrains très-anciens, presque toujours le gneiss ou les micaschistes. On l'exploite en Suède et en Norwége, à *Tunaberg*, *Hakambo*, *Skutterud*; il existe en Cornouailles, dans les Pyrénées, dans l'Amérique du Nord.

Le cobalt gris se présente en très-beaux cristaux, en masses cristallines, et même avec la texture compacte. Les cristaux sont des cubes ou des octaèdres; ils présentent la plus grande analogie avec ceux de la pyrite de fer pour les dimensions, pour les modifications sur les angles et sur les arêtes, pour les stries. Sa couleur est le gris d'acier, très-légèrement rougeâtre; l'éclat est métallique, assez vif; mais il se ternit assez promptement à l'air humide. Le minéral est assez dur; sous le choc du marteau il donne des étincelles, en dégageant une odeur arsenicale très-sensible; sa densité est de 6.30 à 6.45.

Les acides non oxydants ne l'attaquent pas notablement; l'acide azotique et l'eau régale dissolvent rapidement les métaux. Lorsque ces acides oxydants sont un peu étendus, la plus grande partie du soufre se sépare à l'état libre.

Le cobalt gris parfaitement pur contient :

Cobalt	35,46
Arsenic	45,23
Soufre	19,31
	100,00

Ces nombres sont représentés par la formule Co^3AsS^3. Quelques échantillons en cristaux très-nets, ou même seulement à texture cristalline ou compacte, ont donné à l'analyse des nombres très-rapprochés de ceux que nous venons d'écrire; en sorte qu'il ne peut y avoir aucun doute sur la véritable composition de l'espèce minérale.

En général, le cobalt gris est accompagné de minéraux différents, dont quelques-uns sont assez intimement mélangés avec lui; ce sont le plus ordinairement le sulfoarséniure de nickel, la pyrite

arsenicale, le cuivre gris, la pyrite de fer, la pyrite de cuivre, la blende. Le minerai de nickel est mélangé fort irrégulièrement, mais d'une manière très-intime, avec le cobalt gris; en sorte que, dans le même filon, deux échantillons pris à peu de distance l'un de l'autre, contiennent des proportions très-variables de nickel et de cobalt. Les autres minéraux sont plus souvent en veines séparées de celles du cobalt gris; il n'y a mélange que dans certaines parties des filons. La gangue la plus habituelle de ces minerais est le quartz; dans quelques localités, le cobalt gris est accompagné de carbonate de chaux. Ces minerais sont assez fréquemment argentifères.

Nous citerons quelques exemples de la composition de ce minerai de cobalt.

	Tunaberg.	Skutterud.	Orawicza.	Siegen.
Cobalt	39,00	33,10	30,37	27,50
Fer	2,00	3,23	5,75	6,38
Arsenic	34,70	43,48	44,13	43,60
Soufre	21,70	20,09	19,75	19,00
Quartz	»	»	»	3,52
	97,40	99,88	100,00	100,00

Toutes ces analyses ont été faites sur des échantillons choisis, ne contenant avec le cobalt gris que de la pyrite arsenicale.

Analyse. — Nous passerons assez rapidement sur l'analyse du cobalt gris, car nous ne pouvons maintenant considérer que le cas le plus simple, celui des minerais de cobalt qui ne renferment pas de métaux, tels que le nickel, le cuivre et le zinc. Toutes les fois qu'en examinant un minerai de cobalt on s'aperçoit qu'il renferme du nickel, il faut adopter les procédés d'analyse que nous exposerons dans le chapitre suivant pour les minerais de nickel. La présence du cuivre et du zinc n'oblige pas à modifier la marche générale de l'analyse; nous ferons connaître plus tard les procédés de séparation de ces métaux et du cobalt.

Prenons pour exemple un minerai de cobalt ne renfermant pas de nickel, de cuivre, de zinc, contenant seulement de la pyrite arsenicale en mélange intime, ayant pour gangue terreuse le quartz, ou des schistes inattaquables par les acides.

L'analyse comprend deux séries d'opérations : l'une pour la

détermination du soufre, l'autre pour les dosages de l'arsenic, du fer et du cobalt.

Détermination du soufre. — On attaque 1 gramme de minerai porphyrisé par l'eau régale bouillante; on arrive assez facilement à obtenir la dissolution complète du soufre. On étend d'eau, on filtre pour séparer la gangue quartzeuse; on verse du chlorure de barium dans la liqueur; on pèse le sulfate de baryte avec les précautions précédemment indiquées.

Lorsqu'on n'obtient pas par l'eau régale l'acidification totale du soufre, il faut peser séparément le soufre libre et le sulfate de baryte. La détermination est un peu incertaine, mais elle est encore bien suffisante, le soufre n'étant pas le corps qu'il importe de doser avec le plus d'exactitude dans le minerai.

Dosage des métaux. — On attaque 2 grammes de minerai par l'acide chlorhydrique, auquel on ajoute quelques gouttes d'acide azotique; lorsque les métaux et l'arsenic sont entièrement dissous, on étend d'eau et on filtre. On pèse la gangue quartzeuse après calcination.

On traite la liqueur par l'ammoniaque et par le sulfhydrate; le fer et le cobalt sont entièrement précipités à l'état de sulfures; l'arsenic passe à l'état de sulfosel soluble. Les deux sulfures métalliques sont lavés par décantations avec de l'eau chargée de sulfhydrate d'ammoniaque. L'arsenic étant en proportion considérable, ces lavages ne peuvent pas suffire pour enlever aux sulfures de fer et de cobalt la totalité du sulfosel dont ils sont imprégnés; ou, du moins, il faudrait beaucoup prolonger les lavages pour atteindre ce résultat; on aurait à chercher l'arsenic dans des liqueurs d'un volume trop considérable.

Il vaut mieux faire seulement deux décantations, dissoudre ensuite les sulfures dans l'eau régale très-chlorhydrique, et recommencer la précipitation par l'ammoniaque et par le sulfhydrate. En opérant ainsi, on se met d'ailleurs en garde contre la formation possible de sulfoarséniates insolubles de fer et de cobalt.

On reçoit les sulfures métalliques sur un filtre; on achève de les laver avec de l'eau chargée de sulfhydrate. On obtient ainsi : une liqueur sulfhydratée très-étendue, contenant tout l'arsenic; les sulfures de fer et de cobalt sur le filtre.

La liqueur est traitée par l'acide chlorhydrique étendu; le précipité de soufre et de sulfure d'arsenic est lavé, séché à 100 de-

grés et pesé. On dose le soufre contenu, et on détermine l'arsenic par différence.

Les sulfures de fer et de cobalt sont séchés, et séparés du filtre. Le papier est brûlé seul dans une capsule de porcelaine. Les cendres et les sulfures sont dissous par l'eau régale très-chlorhydrique et très-étendue. Le soufre non dissous est séparé par filtration. On ajoute de l'acide azotique à la liqueur filtrée; on chauffe pendant quelques heures à 100 degrés, pour faire passer complétement le fer à l'état de peroxyde. Le peroxyde de fer est ensuite précipité par l'ammoniaque en grand excès.

Son lavage est ordinairement assez promptement terminé, car la proportion du fer dans le cobalt gris est en général peu forte.

Le cobalt est ensuite précipité à l'état de sulfure dans la liqueur ammoniacale. On pèse, après calcination, le peroxyde de fer et le sulfure de cobalt.

On peut obtenir, avec quelques précautions, des nombres fort exacts, et l'analyse n'exige pas beaucoup de temps. Nous indiquerons dans le chapitre suivant combien la présence du nickel introduit de difficultés et de longueurs.

ARSÉNIATE DE COBALT.

L'arséniate de cobalt se présente aux affleurements des filons qui renferment du cobalt arsenical et du cobalt gris, et dans toutes les parties des filons et des travaux souterrains dans lesquelles les eaux venant de la surface ont pu pénétrer. C'est évidemment un produit d'altération par les agents atmosphériques.

Il est quelquefois en petits cristaux bien nets, plus ordinairement en mouches, ou en petites masses à texture cristalline ou terreuse. Sa couleur est un peu variable, du rose violacé très-vif au rose très-pâle. La forme primitive des cristaux est le prisme rhomboïdal oblique. L'angle des faces latérales est de 55°,15′; leur inclinaison sur la base est de 101°,13′; le rapport du côté de la base à la hauteur du prisme est de 20 à 17. Ces cristaux présentent presque toujours de nombreuses cannelures; ils sont rarement maclés, et leur forme est alors octaédrique. Les cristaux d'arséniate pur ont une densité de 2.948.

L'arséniate à texture cristalline ou terreuse est presque toujours assez impur, et sa densité est en général inférieure à celle

des cristaux. Le minéral est très-tendre, à peine plus dur que le gypse; il est facilement dissous par l'acide azotique et par l'acide chlorhydrique étendus.

La composition de l'arséniate de cobalt, telle qu'on peut la déduire des échantillons nettement cristallisés, est la suivante :

Oxyde de cobalt.....	37,55
Acide arsénique.....	38,43
Eau.....	24,02
	100,00

Ces nombres portent à représenter l'espèce minérale pure par la formule $AsO^5 + 3CoO + 8HO$.

La composition des efflorescences cristallines ou terreuses s'écarte souvent beaucoup des nombres que nous venons de citer; l'arséniate est mélangé d'une manière plus ou moins intime avec les produits de l'altération par les agents atmosphériques des composés contenus dans les minerais arsenicaux, et des gangues terreuses qui accompagnent les arséniures et les sulfoarséniures. D'après les analyses qui ont été publiées, l'arséniate de cobalt est mélangé très-fréquemment avec des arséniates de fer, de nickel, de chaux. Il est quelquefois accompagné d'acide arsénieux libre, dont on peut le débarrasser par des lavages à l'eau bouillante. Ce mélange d'acide arsénieux libre a été signalé principalement dans les échantillons terreux provenant des mines d'*Annaberg* et de *Schneeberg*.

Nous citerons un petit nombre d'exemples numériques :

	Riechelsdorf.	Allemont.	Schneeberg.	Annaberg.
Oxyde de cobalt....	39,00.....	20,50.....	29,19.....	18,30
Oxyde de nickel....	»	9,20.....	»	»
Oxyde de fer.....	»	6,10.....	»	»
Chaux.....	»	»	8,00.....	»
Acide arsénique....	37,00.....	40,00.....	38,10.....	20,00
Acide arsénieux....	»	»	»	48,10
Eau.....	22,00.....	24,50.....	23,90.....	12,13
	98,00	100,30	99,19	98,53

L'échantillon provenant de Riechelsdorf est en cristaux très-nets. Le second et le troisième exemple se rapportent à des efflorescences cristallines. Les nombres de la dernière colonne représentent la composition d'un échantillon terreux, provenant de l'altération du cobalt arsenical très-pur.

Analyse. — Nous prendrons comme exemple l'analyse d'un arséniate terreux, contenant de l'acide arsénieux libre, renfermant, comme seules bases combinées avec l'acide arsénique, les oxydes de cobalt et de fer et la chaux. Nous pourrons ainsi exposer les principales difficultés qui se présentent dans l'analyse des divers échantillons d'arséniate de cobalt ne contenant pas d'oxyde de nickel. Pour les minéraux qui contiennent ce dernier oxyde, il faut conduire l'analyse comme nous l'indiquerons dans le chapitre suivant pour l'arséniate de nickel.

L'analyse comprend trois séries d'opérations. Dans les deux premières, on cherche à déterminer l'acide arsénieux et l'eau d'hydratation des arséniates ; dans la troisième, on évalue l'acide arsénique et les bases qui sont combinées avec cet acide.

Acide arsénieux. — On met digérer dans un volume d'eau considérable 2 grammes du minéral porphyrisé ; on fait chauffer à l'ébullition, on décante, et on renouvelle l'eau à des intervalles réguliers, par exemple tous les jours. La dissolution de l'acide arsénieux se fait avec une grande lenteur ; on ne doit la considérer comme complète qu'après cinq ou six jours d'action de l'eau. Après ce temps, on reçoit la partie non dissoute sur un filtre, on sèche à 100 degrés, et on pèse de nouveau.

La perte de poids p éprouvée par le minéral ne se rapporte pas certainement à l'acide arsénieux seul ; les arséniates perdent probablement une portion de leur eau de combinaison pendant la dessiccation à 100 degrés. Il est indispensable de déterminer l'acide arsénieux qui a été dissous.

On fait arriver de l'hydrogène sulfuré en grand excès dans la liqueur extrêmement étendue, contenue dans plusieurs grandes fioles ; on bouche hermétiquement, et on laisse le gaz agir pendant plusieurs jours. De temps en temps on vérifie si l'odeur d'hydrogène sulfuré est toujours très-forte. On fait arriver de nouveau du gaz lorsque l'odeur devient faible. L'arsenic est précipité lentement, mais complétement, à l'état de sulfure [1].

[1] Lorsqu'on pense que la précipitation est terminée, on décante une partie des liqueurs, on ajoute un peu de sulfhydrate d'ammoniaque, on décompose le sulfure alcalin par l'acide chlorhydrique, on examine le précipité ; on reconnaît aisément à son aspect s'il est composé seulement de soufre, ou bien s'il contient un peu de sulfure d'arsenic. Dans le premier cas, on peut continuer les opérations, l'hydrogène sulfuré a précipité tout l'arsenic. Dans le second cas, il faut : d'un côté, faire agir plus longtemps l'hydrogène sul-

On le reçoit sur un filtre pesé, on sèche à 100 degrés, et on pèse. On sépare le mieux possible le sulfure du papier; on le broie longtemps dans un mortier d'agate, afin de rendre parfaitement homogène le mélange du soufre libre et du sulfure d'arsenic. On prend un poids déterminé de cette matière, et on dose le soufre. On a ainsi tous les nombres nécessaires pour le calcul de l'arsenic et de l'acide arsénieux.

Il est utile de faire observer qu'on obtient pour l'acide arsénieux une détermination assez exacte : elle est plus exacte que celle à laquelle on arrive dans la plupart des analyses des minéraux. On n'a pas à laver le sulfure d'arsenic, et la seule difficulté un peu grave que présentent les opérations est la précipitation complète de l'arsenic par l'hydrogène sulfuré seul.

En comparant le poids de l'acide arsénieux au nombre p précédemment évalué, on calcule avec une certaine approximation la quantité d'eau que les arséniates ont perdue par la dessiccation à 100 degrés.

Évaluation de l'eau. — Pour achever la détermination de l'eau, il faut opérer sur la matière insoluble dans l'eau. Elle a été reçue sur un filtre pesé d'avance, desséchée à 100 degrés, et pesée avec le filtre. On sépare le plus possible cette matière du papier, et on pèse ce dernier. On cherche à évaluer l'eau que contient la matière détachée du filtre; on a les éléments nécessaires pour calculer ensuite l'eau que renferme la totalité des arséniates insolubles dans l'eau et desséchés.

On détermine l'eau par calcination dans une atmosphère non réductrice. On peut très-bien calciner dans un creuset de porcelaine, pesé d'avance et fermé, chauffé sous le moufle. La proportion de l'acide arsénique est trop forte pour qu'il soit prudent de se servir d'un creuset de platine. On pèse après refroidissement. La perte de poids est considérée comme représentant l'eau des arséniates soumis à la calcination. On tient compte, par le calcul, de la partie de ces arséniates qui est restée adhérente au papier, et enfin on ajoute à cette portion de l'eau contenue dans le minéral celle qui a été expulsée par la dessiccation à 100 degrés.

furé dans les fioles; d'un autre côté, laver par décantations le précipité donné par l'acide chlorhydrique, afin de le réunir plus tard au sulfure d'arsenic qui est précipité par l'hydrogène sulfuré seul.

La détermination de l'eau, faite de cette manière, non-seulement en deux parties, mais encore à la suite de pesées nombreuses, en tenant compte du poids des filtres et du creuset de porcelaine, en s'appuyant sur le dosage de l'acide arsénieux, ne peut pas être rigoureuse; le nombre obtenu est à peine approximatif.

L'incertitude de cette détermination provient exclusivement de la présence de l'acide arsénieux. Lorsqu'il s'agit d'un arséniate qui ne renferme pas d'acide arsénieux, la perte de poids éprouvée par calcination donne pour l'eau une approximation plus grande, à peine suffisante cependant pour qu'on puisse établir avec certitude la formule minéralogique de l'arséniate pur.

Acide arsénique. — Oxydes. — On traite de nouveau par l'eau bouillante 3 grammes du minéral porphyrisé; on dissout ensuite dans l'acide chlorhydrique la partie qui est restée insoluble dans l'eau. Les arséniates se dissolvent aisément. Si l'acide, après vingt-quatre heures d'action, laisse un résidu, on peut le considérer comme contenant seulement la gangue terreuse. On sépare ce résidu par filtration, on le pèse après l'avoir calciné.

La liqueur chlorhydrique contient l'arsenic, la chaux, les oxydes de fer et de cobalt. On y fait arriver un courant très-rapide d'hydrogène sulfuré; on sature peu à peu par l'ammoniaque les acides et la plus grande partie de l'hydrogène sulfuré; on ajoute un peu de sulfhydrate d'ammoniaque. On bouche la fiole, et on laisse en repos jusqu'à ce que les deux sulfures de fer et de cobalt soient entièrement rassemblés. On lave ces sulfures par décantations avec de l'eau chargée de sulfhydrate d'ammoniaque.

Les liqueurs décantées contiennent la majeure partie de l'arsenic à l'état de sulfosel, et de la chaux à l'état de chlorure de calcium. Les sulfures de cobalt et de fer peuvent retenir une petite quantité d'arsenic et de chaux. On les dissout dans l'acide chlorhydrique, en ajoutant quelques gouttes seulement d'acide azotique pour faciliter leur dissolution. On traite de nouveau cette liqueur acide par l'hydrogène sulfuré et par l'ammoniaque. On lave une fois ou deux par décantation les sulfures de fer et de cobalt.

Ces deux sulfures sont reçus sur un filtre, dissous dans l'eau régale très-chlorhydrique. Le fer est peroxydé par l'acide azotique, précipité par l'ammoniaque, et pesé à l'état de peroxyde. Le cobalt est précipité par le sulfhydrate et pesé à l'état de sul-

fure. Nous avons déjà décrit précédemment cette série d'opérations, et nous avons fait connaître les précautions qu'il convient de prendre.

La dissolution sulfhydrate, extrêmement étendue, contenant beaucoup de sels ammoniacaux, est traitée par l'acide chlorhydrique. L'arsenic est entièrement précipité à l'état de sulfure, mélangé d'une proportion considérable de soufre libre, imprégné de chlorhydrate d'ammoniaque et de chlorure de calcium. Il faut le laver très-longtemps par décantations, afin de lui enlever entièrement ces deux sels; on le reçoit ensuite sur un filtre pesé d'avance, on lave encore pendant quelque temps à l'eau bouillante, on sèche à 100 degrés, on pèse. On détermine la proportion du soufre, en opérant seulement sur une partie de la matière, et on évalue enfin l'arsenic par différence.

Pour doser la chaux, on doit chauffer d'abord la liqueur chlorhydrique, et la filtrer, afin d'expulser l'hydrogène sulfuré et de séparer le soufre. Le volume liquide est alors beaucoup trop grand pour qu'on puisse précipiter la chaux. Il convient de concentrer la liqueur par évaporation avant d'ajouter de l'ammoniaque et de l'oxalate d'ammoniaque. On pèse la chaux à l'état caustique.

SULFATE DE COBALT.

Le sulfate de cobalt est un produit de l'altération des minerais sulfurés par les agents atmosphériques. Il se présente aux affleurements des filons, ou bien dans les galeries un peu anciennes, sous forme d'efflorescences cristallines, ou en stalactites de petites dimensions, à texture fibreuse ou terreuse. Les cristaux définis sont très-rares ; leur forme primitive est le prisme rhomboïdal oblique ; l'angle des faces est de 97°,35′; l'inclinaison des faces sur la base est de 108 degrés. Il est d'un rose assez beau, très-tendre, soluble dans l'eau et dans les acides.

Le sulfate de cobalt cristallisé est à peu près pur ; on a trouvé seulement un peu d'oxyde de fer, comme matière étrangère, dans quelques-uns des échantillons qui ont été analysés. Les efflorescences cristallines et terreuses renferment presque toutes d'autres bases que l'oxyde de cobalt, notamment la magnésie, la chaux, l'oxyde de fer, l'oxyde de nickel.

Il est assez difficile d'assigner une formule à cette espèce mi-

nérale ; les analyses des cristaux provenant de localités différentes ne sont pas très-concordantes, ce qui porterait à penser qu'il existe plusieurs sulfates de cobalt. Les nombres obtenus dans l'examen des cristaux les plus nets conduisent à la formule $SO^3 + CoO + 7HO$.

Le sulfate de cobalt a été trouvé dans un certain nombre de localités, notamment à *Bieber* (près de Hanau), dans les mines des environs de *Siegen*, à *Herrengrund* près de *Neusohl* (Hongrie), à *Leogang* (dans le Salzburg).

Nous donnons dans le tableau suivant quelques exemples de la composition de ce minéral.

	Bieber.		Siegen.	
Acide sulfurique.....	19,74.....	29,05.....	28,81.....	20,84
Oxyde de cobalt.....	38,71.....	19,90.....	23,30.....	16,50
Oxyde de fer.....	»	traces.	traces.	traces.
Chaux.....	»	»	0,43.....	traces.
Magnésie.....	»	3,87.....	0,88.....	traces.
Eau.....	41,55.....	46,83.....	45,22.....	38,13
	100,00	99,65	98,64	75,47

Les deux échantillons provenant de *Siegen* contiennent à l'état de mélange une certaine quantité de matières terreuses : la proportion de ces matières pour le second échantillon s'élève à 24,04 pour 100. On a signalé de plus, dans les sulfates de cette provenance, une petite quantité de chlore.

Nous ne décrirons pas l'analyse de cette espèce minérale ; les explications que nous avons données précédemment suffisent pour indiquer la marche qu'il convient de suivre, pour les déterminations de l'eau, de l'acide sulfurique et des différents oxydes.

COBALT OXYDÉ NOIR.

L'oxyde de cobalt noir, terreux, friable, a été signalé dans un grand nombre de localités, aux *Chalanches* (près d'Allemont, dans les Alpes), à *Gayer* (dans le Tyrol), à *Wittichen* (Bade), à *Bieber* (près de Hanau), à *Saalfeld* (Thuringe), etc. Il accompagne presque toujours le cobalt arsenical, et plusieurs minéralogistes le considèrent comme un produit d'altération de cette espèce minérale par les agents atmosphériques. Cette opinion est infirmée par la composition chimique des échantillons qui ont

été soumis à l'analyse ; ils contiennent tous une proportion très-forte d'oxyde de manganèse, et le cobalt arsenical ne renferme pas de manganèse.

Le cobalt oxydé noir prend de l'éclat lorsqu'on le frotte un peu fortement sous un pilon d'agate ; sa densité varie de 2.20 à 2.60. Il est facilement attaqué par l'acide chlorhydrique concentré, avec dégagement de chlore; il se dissout plus difficilement dans l'acide azotique.

L'oxyde de cobalt est toujours accompagné de corps étrangers, et même mélangé avec eux d'une manière plus ou moins intime. Dans les échantillons analysés on a trouvé de l'oxyde de manganèse, de l'oxyde de fer, de l'oxyde de cuivre, de la baryte, de l'argile. Il est difficile de reconnaître, dans des minéraux aussi complexes, l'état réel d'oxydation du cobalt et du manganèse: on peut seulement présumer que le cobalt se trouve à l'état de sesquioxyde, et le manganèse à l'état de bioxyde ou de sesquioxyde. Tous ces minéraux contiennent de l'eau ; mais sa proportion ne peut pas être déterminée rigoureusement; il est d'ailleurs tout à fait impossible de distinguer l'eau combinée avec l'argile de l'eau d'hydratation des oxydes.

Nous citerons quelques exemples numériques ; nous portons au tableau le cobalt à l'état de sesquioxyde, et le manganèse à l'état de peroxyde, tout en faisant observer que le manganèse est peut-être en partie à l'état de sesquioxyde.

	Oberlausitz.	Camsdorf.	
Sesquioxyde de cobalt.....	19,40.....	32,05.....	19,45
Bioxyde de manganèse.....	16,00.....	38,00.....	49,52
Oxyde de fer.....	»	»	4,56
Oxyde de cuivre.....	0,20.....	»	4,35
Baryte.....	»	»	0,50
Argile.....	45,60.....	7,00.....	»
Eau.....	17,00.....	22,90.....	21,24
	98,20	99,95	99,62

Le dernier échantillon, de *Camsdorf*, contient en outre un peu de potasse.

Nous rappellerons ici que la plupart des minerais de manganèse renferment au moins des traces de nickel et de cobalt.

Analyse. — L'analyse du cobalt oxydé noir présente quel-

ques difficultés spéciales, sur lesquelles il nous paraît utile d'insister, bien qu'on ait très-rarement à examiner cette espèce minérale, trop peu abondante pour être utilisée dans l'industrie, et trop mal définie pour avoir de l'importance en minéralogie. L'analyse comprend plusieurs séries d'opérations, qui doivent être faites sur des poids un peu forts du minéral.

1° *Calcination.* — On calcine 2 grammes du minéral dans un creuset de porcelaine pesé d'avance, on chauffe au rouge presque vif, dans une atmosphère peu oxydante; on pèse après refroidissement. La perte de poids du minéral comprend: l'eau combinée avec les oxydes et avec l'argile; l'oxygène perdu par les oxydes de cobalt et de manganèse. Le but spécial de l'opération est l'évaluation de l'eau; on ne peut atteindre le but qu'en amenant, par la calcination, le cobalt à l'état de protoxyde, le manganèse à l'état d'oxyde rouge. On détermine, dans d'autres opérations, l'oxygène contenu dans les oxydes de cobalt et de manganèse, ce qui permet de calculer l'oxygène qui est enlevé à ces oxydes par la calcination, et, par suite, d'évaluer l'eau par différence.

Le degré d'exactitude qu'il est possible d'obtenir pour l'eau dépend donc: des dosages du cobalt et du manganèse; de la détermination de l'oxygène combiné avec les deux métaux; de la certitude d'amener, par la calcination, le cobalt à l'état de protoxyde et le manganèse à l'état d'oxyde rouge.

Les deux premiers points présentent bien quelques difficultés, mais elles ne sont pas insurmontables; il n'en est pas de même du troisième: pour la plupart des minéraux oxydés noirs, pour ceux du moins qui renferment une notable proportion d'argile, il est à peu près impossible d'amener, par calcination, les deux métaux à un état déterminé d'oxydation. En effet, on est placé entre deux écueils. Si l'on chauffe seulement au point où la matière commence à s'agglomérer, la température n'est pas suffisamment élevée; le cobalt ne se trouve pas en totalité à l'état de protoxyde, et le manganèse n'est pas en entier à l'état d'oxyde rouge; la perte d'oxygène est plus petite que celle qui doit servir de base aux calculs, on arrive pour l'eau à une évaluation trop faible. Si, d'un autre côté, on chauffe jusqu'au rouge vif, la matière entre en fusion; il se produit des silicates par l'action de l'argile sur les oxydes métalliques; la matière fondue renferme bien tout le cobalt à l'état de protoxyde, mais une partie du

manganèse s'y trouve probablement aussi à l'état de protoxyde ; la perte d'oxygène est alors trop forte, et, par conséquent, on est conduit à une évaluation trop forte pour l'eau combinée.

Entre ces causes d'erreur de sens contraires, il est à peu près impossible d'arriver à une compensation ; on ne peut être guidé par aucun signe appréciable ; on doit donc considérer l'évaluation de l'eau comme douteuse. Il est d'ailleurs impossible, ainsi que nous l'avons déjà dit, de distinguer l'eau combinée avec l'argile de celle qui est en combinaison avec les oxydes.

2° *Détermination des oxydes.* — On attaque 3 grammes du minéral par l'acide chlorhydrique, en faisant chauffer très-modérément ; on cherche à dissoudre les oxydes métalliques sans décomposer sensiblement l'argile. On sépare par filtration la partie insoluble, on la pèse après calcination, et, s'il y a lieu, on en fait l'analyse. Lorsqu'on s'aperçoit que l'argile a été partiellement attaquée par l'acide, il est nécessaire d'évaporer à sec, et de reprendre par l'acide chlorhydrique, avant de filtrer la liqueur. Dans ce cas, la dissolution dans laquelle on doit doser les oxydes renferme une quantité appréciable d'alumine, et le poids du résidu calciné ne représente pas exactement l'argile contenue dans le minéral.

Considérons seulement la liqueur acide, en admettant que l'argile ait été partiellement décomposée par l'acide chlorhydrique. La liqueur contient : alumine et baryte, en quantité très-faible ; des oxydes de cobalt, de manganèse, de cuivre et de fer.

Nous ne nous occuperons pas des alcalis qui ont été signalés dans quelques échantillons ; leur recherche doit être faite dans une série spéciale d'opérations, et sur un poids beaucoup plus grand ; nous avons d'ailleurs indiqué précédemment, pour d'autres minéraux, la marche qu'il convient de suivre pour la recherche et pour la détermination des alcalis.

On ajoute un volume un peu fort, environ 200 centimètres cubes, d'acide acétique ; on sature à peu près complétement les deux acides par l'ammoniaque, de manière à obtenir une liqueur faiblement acidulée, ne contenant pas d'autre acide libre que l'acide acétique ; on étend de beaucoup d'eau, et on fait arriver un courant rapide d'hydrogène sulfuré. Ce réactif précipite à l'état de sulfures la totalité du cobalt et du cuivre, la majeure partie du fer. On lave longtemps le précipité avec de l'eau faiblement

acidulée par l'acide acétique et saturée d'hydrogène sulfuré. Les liqueurs contiennent un peu de fer, la totalité du manganèse et de la baryte, l'alumine enlevée à l'argile par l'acide chlorhydrique.

On dissout les métaux des sulfures en traitant ces derniers par l'acide chlorhydrique étendu d'eau, auquel on ajoute quelques gouttes d'acide azotique. Lorsque l'attaque paraît être complète, on fait arriver de l'hydrogène sulfuré dans la liqueur fortement acide : le cuivre seul est précipité ; le cobalt et le fer restent dissous. On sépare le sulfure de cuivre par filtration ; on pèse le cuivre à l'état de sulfure Cu^2S, avec les précautions que nous ferons connaître dans le chapitre XIII. Sulfures.

La séparation du cuivre et du cobalt, par l'action de l'hydrogène sulfuré sur une liqueur chlorhydrique fortement acide, réussit assez facilement ; cependant il y a quelquefois un peu de cobalt précipité en même temps que le cuivre. Il est donc indispensable d'examiner le sulfure de cuivre, après la pesée, et de vérifier qu'il ne contient pas une quantité appréciable de sulfure de cobalt.

Cette vérification doit être faite de la manière suivante : on dissout le sulfure de cuivre dans l'eau régale, contenant très-peu d'acide azotique, on chauffe la liqueur à 100 degrés, on fait arriver un courant très-rapide d'acide sulfureux jusqu'à ce que l'acide azotique ait été complétement décomposé ; on laisse refroidir la liqueur jusque vers 65 degrés, et on verse du sulfocyanhydrate d'ammoniaque, en continuant à faire arriver l'acide sulfureux. Le cuivre seul est précipité à l'état de sulfocyanure, blanc, grenu, assez facile à laver. Le sulfocyanure est transformé en sulfure Cu^2S, par calcination à l'abri du contact de l'air (le sulfocyanure est préalablement mélangé avec son volume de soufre pulvérisé). On pèse le sulfure de cuivre ainsi obtenu ; son poids donne très-exactement le cuivre qui est contenu dans le minéral.

La différence entre les deux poids de sulfure de cuivre peut être considérée comme représentant le sulfure de cobalt, précipité par l'hydrogène sulfuré dans la première liqueur chlorhydrique. Lorsque la différence dont nous parlons est un peu grande, il convient de ne pas se borner à cette évaluation du sulfure de cobalt, entraîné dans la précipitation du sulfure de cuivre. On chauffe la liqueur chlorhydrique dans laquelle on a versé du sul-

focyanhydrate, de manière à chasser l'acide sulfureux; on la traite ensuite, sans filtrer, par l'ammoniaque et par le sulfhydrate; on précipite ainsi le cobalt à l'état de sulfure; on pèse le sulfure, après l'avoir calciné à l'abri du contact de l'air.

Le reste du cobalt et une grande partie du fer se trouvent dans la liqueur chlorhydrique, dans laquelle on a fait agir l'hydrogène sulfuré; on chasse le gaz par la chaleur, on filtre pour séparer le soufre; on fait passer le fer à l'état de peroxyde, et on précipite ce dernier par l'ammoniaque. On conserve ce précipité, après l'avoir lavé avec de l'eau ammoniacale, afin de le réunir à la portion de l'oxyde de fer qui est restée dans la liqueur acétique. Dans la dissolution ammoniacale on précipite le cobalt par le sulfhydrate, on pèse le sulfure calciné à l'abri du contact de l'air.

Liqueur acétique.

Cette liqueur contient des acides acétique et chlorhydrique, de l'hydrogène sulfuré, de l'ammoniaque, l'oxyde de manganèse, une partie de l'oxyde de fer, la baryte, et un peu d'alumine. La présence de l'alumine complique beaucoup les opérations; aussi convient-il de négliger cette base toutes les fois qu'il est possible de présumer qu'elle est en quantité très-faible, c'est-à-dire que l'argile a été fort peu attaquée par l'acide chlorhydrique. Nous exposerons du reste la marche des opérations dans les deux cas : en négligeant l'alumine, en tenant compte de sa présence.

Dans le premier cas, on fait arriver de nouveau l'hydrogène sulfuré dans la liqueur acétique très-étendue; on sature progressivement par l'ammoniaque l'acide libre et l'hydrogène sulfuré. on précipite ainsi le fer et le manganèse à l'état de sulfures; la baryte reste seule dans la liqueur. On traite les deux sulfures comme nous l'avons indiqué dans le chapitre précédent. En général la proportion de l'oxyde de fer est très-faible, et on obtient des résultats suffisamment exacts en opérant de la manière suivante :

On grille d'abord les sulfures, comme s'il s'agissait du sulfure de manganèse pur; on pèse les deux oxydes calcinés; on les traite par l'acide chlorhydrique, en recevant le chlore dans l'acide sulfureux; on calcule l'oxyde rouge de manganèse d'après l'acide sulfurique produit : l'oxyde de fer est évalué par différence.

Il reste à doser la baryte, qui se trouve dans une liqueur ex-

trêmement étendue, contenant beaucoup de sulfhydrate d'ammoniaque. Il faut acidifier par l'acide chlorhydrique, porter à l'ébullition, filtrer, et verser enfin quelques gouttes d'acide sulfurique. On calcule la baryte d'après le poids de sulfate calciné. On cherche ensuite si les liqueurs filtrées contiennent un peu de chaux.

Dans le second cas, on doit chasser l'hydrogène sulfuré par la chaleur, filtrer, évaporer à sec, en ajoutant de temps en temps de l'acide chlorhydrique ; l'évaporation à siccité a pour but spécial l'expulsion de l'acide acétique ; elle fait perdre certainement une quantité très-appréciable de fer et de manganèse, car les liqueurs qu'il s'agit d'évaporer sont extrêmement étendues, et les chlorures sont facilement entraînés par les vapeurs d'eau et d'acide : on est forcé de négliger cette perte.

On dissout le résidu dans l'acide chlorhydrique, on ajoute un excès d'ammoniaque, et on fait chauffer à l'ébullition. On filtre rapidement, sans attendre que le manganèse soit entièrement précipité ; on sature par l'acide chlorhydrique l'ammoniaque libre contenue dans la liqueur filtrée et dans les eaux de lavage. On conserve la liqueur acidifiée, qui renferme seulement une partie du manganèse et de la baryte.

Le précipité produit par l'ammoniaque est séché, calciné, et soumis à l'action de l'hydrogène pur et sec. La matière, après refroidissement dans l'hydrogène, est traitée par l'eau très-faiblement acidulée par l'acide chlorhydrique ; l'alumine seule reste insoluble : on la pèse après calcination. La dissolution chlorhydrique est réunie à la première, et on se trouve ainsi ramené, après des opérations fort longues, au premier cas que nous avons considéré.

Observation. — Nous ferons observer que les nombres obtenus pour les oxydes de fer et de manganèse ne sont qu'approximatifs : on n'obtiendrait pas une exactitude plus grande en cherchant à effectuer la séparation et les pesées des deux oxydes.

État d'oxydation du manganèse et du cobalt. — On doit opérer comme pour déterminer le titre commercial des minerais de manganèse. On traite 2 grammes du minéral par l'acide chlorhydrique concentré, et on chauffe doucement jusqu'à ce que l'attaque soit complète ; on reçoit le chlore dans une dissolution chlorhydrique très-étendue de chlorure de barium, dans la-

quelle on fait arriver de l'acide sulfureux parfaitement exempt d'acide sulfurique. D'après le poids du sulfate de baryte produit on calcule l'oxygène que contiennent les oxydes de cobalt et de manganèse.

On cherche ensuite si cette proportion d'oxygène est suffisante pour former du sesquioxyde de cobalt, du peroxyde ou du sesquioxyde de manganèse. L'évaluation de l'oxygène, les déterminations des oxydes de fer et de manganèse, n'étant pas susceptibles d'une grande exactitude, on ne doit pas tirer des conclusions certaines des résultats calculés, soit que les nombres obtenus conduisent à des combinaisons définies du cobalt et du manganèse avec l'oxygène, soit que les nombres manquent de concordance.

OXYDE DE COBALT ARTIFICIEL.

L'oxyde de cobalt est préparé dans un petit nombre d'usines par des procédés divers, sur lesquels nous n'avons pas à présenter d'observations. L'oxyde livré au commerce est très-rarement pur, il ne contient pas ordinairement plus de 74 à 75 pour 100 de protoxyde de cobalt. Il renferme le cobalt à un état d'oxydation peu variable, intermédiaire entre le protoxyde et le sesquioxyde ; il contient toujours une certaine quantité d'eau. Souvent il renferme des oxydes fer, de nickel, de cuivre, de la chaux, de la soude, et de la potasse, de l'acide arsénique, de l'acide carbonique, de la silice, etc.

Ces corps étrangers se trouvent à l'état de traces dans l'oxyde de cobalt qu'on vend comme parfaitement pur ; ils sont au contraire en proportion fort appréciable dans l'oxyde ordinairement livré par les fabriques. Nous ne pouvons citer aucun exemple numérique de la composition de l'oxyde de cobalt ; la composition est trop variable ; les nombres que nous pourrions citer, avec l'indication des fabriques, ne donneraient pas de renseignement utile.

Analyse. — Un échantillon d'oxyde de cobalt étant présenté au laboratoire, il suffit, en général, de rechercher qualitativement les oxydes et les acides qui peuvent accompagner l'oxyde de cobalt. En opérant les recherches sur des poids déterminés, on peut évaluer approximativement les proportions de ces différents corps, sans s'astreindre aux opérations longues et déli-

cates qu'exigerait une analyse bien complète. On s'attache seulement à doser avec beaucoup d'exactitude le *protoxyde de cobalt* que contient l'oxyde proposé. Ces opérations donnent ordinairement des renseignements bien suffisants sur la valeur commerciale de l'oxyde.

Nous décrirons brièvement la marche qu'il convient de suivre pour l'analyse complète; nos lecteurs comprendront facilement les simplifications qu'il est possible d'apporter aux opérations, lorsqu'on se contente des recherches qualitatives pour les corps étrangers. Quant à la détermination du cobalt, elle doit être faite dans tous les cas par les mêmes procédés et avec les mêmes soins.

L'analyse exige un assez grand nombre d'opérations. On commence par la recherche qualitative du nickel, en dirigeant les expériences de telle manière, qu'on puisse doser approximativement le nickel, le cuivre et même le cobalt.

Cette partie de l'analyse n'est pas très-utile, c'est-à-dire que tous les corps contenus dans l'oxyde proposé peuvent être déterminés avec assez d'exactitude dans les autres séries d'opérations. Nous la décrirons parce qu'elle permet d'obtenir une indication suffisamment nette sur le degré de pureté de l'oxyde de cobalt; nous la distinguerons de l'analyse quantitative, en la désignant sur le titre de recherches qualitatives.

Recherches qualitatives. — On attaque 2 grammes de l'oxyde proposé par l'acide chlorhydrique un peu concentré; on ajoute à la dissolution un peu de perchlorure de fer (0gr25 à 0gr30 de fer métallique dissous dans l'eau régale). On verse de l'ammoniaque en grand excès dans la liqueur acide un peu étendue; on porte à l'ébullition; on sépare le précipité par filtration, et on lave avec de l'eau chargée d'ammoniaque. Le peroxyde de fer est certainement en excès relativement à l'acide arsénique; le précipité produit par l'ammoniaque renferme la totalité de l'oxyde de fer, de l'acide arsénique, de la silice, ainsi que la majeure partie de la chaux.

On peut admettre que la liqueur ammoniacale contient les oxydes de cobalt, de nickel, de cuivre, avec les alcalis et une très-faible quantité de chaux. On acidifie légèrement par l'acide acétique; on fait arriver un courant très-rapide d'hydrogène

sulfuré ; on précipite ainsi le cobalt, le nickel, le cuivre ; il ne reste plus dans la liqueur que les alcalis et un peu de chaux.

On lave les sulfures avec de l'eau chargée d'hydrogène sulfuré, et en procédant par décantations. On met les sulfures humides en contact avec du sulfhydrate d'ammoniaque ; on bouche la fiole. Le sulfure de nickel se dissout seul, au bout de quelques heures, en totalité ou en partie, suivant la proportion d'oxyde de nickel que renferme la matière soumise à l'analyse. La coloration brune que prend le sulfhydrate, en dissolvant le sulfure métallique, indique assez nettement la présence du nickel.

On peut même utiliser l'opération pour le dosage approximatif du métal ; il suffit pour cela de laver un peu longtemps les sulfures avec du sulfhydrate, afin de dissoudre à peu près la totalité du sulfure de nickel. On sépare par filtration les sulfures insolubles de cobalt et de cuivre. Dans la liqueur filtrée on décompose le sulfhydrate par l'acide chlorhydrique très-étendu ; on recueille le précipité sur un filtre ; après l'avoir bien lavé avec de l'eau bouillante, on le calcine au rouge, à l'abri du contact de l'air, dans un creuset de porcelaine, taré ou pesé avec exactitude. L'augmentation de poids du creuset peut être considérée comme représentant le protosulfure de nickel.

La détermination est assez exacte lorsque l'oxyde de cobalt proposé contient très-peu de nickel, parce qu'il est alors assez facile de dissoudre dans le sulfhydrate la majeure partie du sulfure de ce métal. Dans le cas contraire, lorsque l'oxyde de cobalt renferme une proportion un peu forte de nickel, le dosage est seulement approximatif, car on n'arrive à dissoudre qu'une partie du sulfure de nickel dans le sulfhydrate.

Les sulfures de cobalt et de cuivre sont calcinés à l'abri du contact de l'air dans un creuset de porcelaine, taré d'avance, avec les précautions indiquées précédemment pour le dosage du cobalt à l'état de sulfure. L'augmentation de poids du creuset donne la somme des poids des sulfures de cuivre et de cobalt. Ces sulfures sont ensuite dissous dans l'eau régale très-chlorhydrique ; les deux métaux sont séparés l'un de l'autre par l'une des méthodes que nous décrirons plus tard ; ils sont ensuite pesés l'un et l'autre à l'état de sulfures.

Cette première série d'opérations donne avec une approximation bien suffisante le cuivre et le nickel, mais elle ne conduit

pas à une détermination rigoureuse du cobalt. On doit toujours craindre de perdre une quantité appréciable de ce métal dans la précipitation par l'ammoniaque. Le peroxyde de fer hydraté, mélangé de sous-arséniates de chaux et de peroxyde de fer, est très-gélatineux; on ne lui enlève pas facilement, par des lavages prolongés faits avec de l'eau ammoniacale, la totalité des sels doubles ammoniacaux, qui sont formés par les oxydes de cobalt, de nickel et de cuivre. Il est donc indispensable de doser plus exactement le cobalt dans une seconde série d'opérations.

Pour terminer les recherches qualitatives, il faut examiner, d'un côté le précipité donné par l'ammoniaque, de l'autre côté la liqueur acétique, qui a été séparée par décantations des sulfures de cobalt, de nickel et de cuivre. Il faut, de plus, chercher l'oxyde de fer et la silice sur une autre partie de l'oxyde proposé.

Précipité. — On ne doit chercher dans le précipité que l'arsenic et la chaux. On sèche à 100 degrés; on calcine au degré de chaleur strictement nécessaire pour la combustion du papier, et on pèse. Le poids n'a aucune signification absolue : on le prend dans le seul but de pouvoir rapporter à l'oxyde de cobalt proposé les résultats qui seront obtenus pour l'arsenic, et pour la chaux, dans les opérations qui vont être faites sur des fractions de la matière calcinée.

Pour l'arsenic, on traite par un peu d'acide sulfurique le tiers ou le quart de cette matière; on essaye le liquide sulfurique dans l'appareil de Marsh. Les taches produites sur la porcelaine sont quelquefois assez faibles pour qu'on puisse évaluer l'arsenic avec beaucoup d'approximation. Lorsque les taches sont trop intenses pour que cette évaluation soit possible, et c'est là ce qui arrive le plus ordinairement, on est averti qu'il faudra dans l'analyse quantitative précipiter l'arsenic à l'état de sulfure.

La recherche de la chaux est plus longue, car il s'agit de séparer une très-petite quantité de chaux de l'acide arsénique et du peroxyde de fer. On dissout la matière dans l'acide chlorhydrique; on étend d'eau; on fait arriver un courant rapide d'hydrogène sulfuré; on sature peu à peu par l'ammoniaque. On sépare le sulfure de fer par filtration : la chaux se trouve, au moins pour la plus grande partie, dans la liqueur.

On décompose le sulfhydrate par l'acide chlorhydrique; on filtre; on débarrasse la liqueur filtrée de l'hydrogène sulfuré et du

soufre ; on sature l'acide par l'ammoniaque ; on ajoute de l'oxalate d'ammoniaque en cristaux, et on attend pendant au moins vingt-quatre heures avant de constater l'effet produit par le réactif. S'il se forme un précipité un peu notable, on est certain de la présence de la chaux ; mais il n'y a pas lieu de peser cette terre alcaline. Lorsque l'oxalate d'ammoniaque ne produit aucun précipité, on ne doit pas affirmer que l'oxyde proposé ne contient pas de chaux, mais bien seulement qu'il en contient probablement une très-faible proportion.

Liqueur acétique. — Après avoir chassé l'hydrogène sulfuré, et séparé le soufre, on évapore à sec, en terminant l'évaporation dans une petite capsule de platine tarée ou pesée ; on calcine le résidu en chauffant progressivement jusqu'au rouge sombre ; on laisse refroidir, et on pèse. L'augmentation de poids de la capsule donne approximativement le poids des chlorures alcalins.

La matière calcinée pouvant contenir un peu de chlorure de calcium, on doit la dissoudre dans l'eau, et traiter la liqueur par l'oxalate d'ammoniaque. S'il se forme un précipité appréciable, on a une nouvelle preuve de la présence de la chaux dans l'oxyde proposé ; de plus, on doit peser la chaux qui est ainsi précipitée, calculer le poids correspondant du chlorure de calcium, et le comparer au poids total des chlorures qui ont été pesés dans la capsule de platine. On peut ainsi rectifier le poids des chlorures alcalins, et se rendre compte de la proportion des alcalis. On voit s'il y a lieu de les doser avec exactitude dans les opérations ultérieures, et sur combien de grammes d'oxyde il conviendra d'opérer pour déterminer les alcalis avec une approximation suffisante.

Oxyde de fer et silice. — Il est rarement utile de faire la recherche qualitative de ces deux corps ; on sait d'avance qu'ils se trouvent en proportion très-faible dans presque tous les oxydes livrés au commerce ; ils n'ont pas une influence appréciable sur l'emploi des oxydes. Il est donc convenable de ne pas s'en occuper dans les recherches qualitatives ; nous indiquerons dans quelques lignes comment il faut procéder pour les évaluer à peu près exactement. Nous ferons la même observation pour l'eau et pour l'acide carbonique.

L'oxyde de cobalt contient toujours de l'eau ; on n'a donc pas à constater sa présence, mais bien à la déterminer. La présence de l'acide carbonique est mise en évidence, dans les opérations dont

nous venons de parler, par l'effervescence qui se produit lorsque l'on traite l'oxyde de cobalt par un acide.

Occupons-nous maintenant de l'analyse quantitative ; admettons que les recherches précédentes aient fait reconnaître la présence des oxydes de cuivre et de nickel, de l'acide arsénique, de la chaux et des alcalis.

Analyse quantitative. — On dissout 3 grammes de l'oxyde proposé dans l'acide chlorhydrique ; on étend d'eau ; on fait arriver dans la liqueur un courant très-rapide d'hydrogène sulfuré ; on sature très-lentement par l'ammoniaque l'acide chlorhydrique et la plus grande partie de l'hydrogène sulfuré. Le cobalt, le fer, le cuivre, sont précipités à l'état de sulfures ; l'arsenic et la chaux sont dans la liqueur à l'état de sulfoarséniate d'ammoniaque et de chlorure de calcium : le nickel est à peu près entièrement dissous.

Quant aux alcalis et à la silice, il n'y a pas lieu de s'en occuper dans cette partie de l'analyse ; les alcalis sont en quantité trop faible pour influer sur les difficultés des lavages ; la silice, qui se trouve également en très-faible proportion, est précipitée presque complétement avec les sulfures de cobalt, de cuivre et de fer.

On sépare les sulfures insolubles par décantation, on les lave avec de l'eau chargée de sulfhydrate. On doit chercher à évaluer dans la liqueur le nickel, l'arsenic et la chaux ; dans le précipité de sulfures, on s'attache principalement à la détermination du cobalt.

Liqueur sulfhydrate.—On acidifie très-légèrement la liqueur par l'acide chlorhydrique ; l'arsenic et le nickel sont entièrement précipités à l'état de sulfures, mélangés avec une proportion considérable de soufre libre. On lave ces sulfures par décantations ; on les reçoit sur un filtre pesé d'avance, on achève le lavage, on sèche à 100 degrés, et on pèse.

L'augmentation de poids du papier donne la somme des poids du soufre, de l'arsenic et du nickel. On détache le plus possible de la matière du filtre, on pèse, on ajoute de la potasse, et on fait arriver un courant de chlore. On pèse, s'il y a lieu, le peroxyde de nickel qui reste insoluble. Dans la liqueur, on détermine l'acide sulfurique en suivant la marche que nous avons indiquée dans notre premier volume. Ces nombres permettent de calculer la proportion de l'arsenic ; on en déduit celle de l'acide arsé-

nique dans l'oxyde proposé. On obtient en même temps le dosage approché du nickel, d'après le poids du peroxyde. Il est permis de douter que la détermination de l'oxyde de nickel soit notablement plus exacte que celle qui a été faite dans les recherches qualitatives. Les causes d'erreur sont très-grandes dans les deux cas, ainsi que nous l'exposerons dans le chapitre suivant.

On doit chercher la chaux dans la liqueur chlorhydrique très-légèrement acide, de laquelle on a séparé par filtration les sulfures de nickel et d'arsenic. On expulse l'hydrogène sulfuré ; on rassemble le soufre, en portant la liqueur à l'ébullition pendant quelques heures ; on filtre, on sature l'acide par l'ammoniaque, et on précipite la chaux par l'oxalate d'ammoniaque ; on pèse la chaux à l'état caustique.

Sulfures insolubles dans le sulfhydrate. — Après avoir fait sécher les sulfures, on les sépare du filtre ; on brûle le papier à part ; on traite les cendres et les sulfures par l'acide chlorhydrique, auquel on ajoute quelques gouttes d'acide azotique. Lorsque les métaux sont dissous, on filtre pour séparer le soufre ; on ajoute quelques gouttes d'acide azotique à la liqueur filtrée ; on fait chauffer pendant quelques heures à l'ébullition, afin de faire passer le fer à l'état de peroxyde ; on ajoute de l'ammoniaque en excès, on porte à l'ébullition, et on filtre.

Le peroxyde de fer est seul précipité ; par des lavages un peu prolongés, faits avec de l'ammoniaque très-étendue, on lui enlève la totalité de l'oxyde de cobalt, la majeure partie de l'oxyde de cuivre. En pesant le peroxyde de fer calciné, on obtient une approximation suffisante.

On verse du sulfhydrate d'ammoniaque dans la liqueur ammoniacale ; on pèse ensemble les sulfures de cobalt et de cuivre, calcinés au rouge à l'abri du contact de l'air. On dissout les sulfures dans l'eau régale très-chlorhydrique ; on précipite le cuivre par le sulfocyanhydrate d'ammoniaque et par l'acide sulfureux, comme nous l'indiquerons dans le chapitre XIII. On pèse le cuivre à l'état de sulfure ; on retranche le poids de ce sulfure de la somme des poids des sulfures de cobalt et de cuivre ; on en déduit le sulfure de cobalt par différence. On calcule d'après ces nombres les oxydes de cuivre et de cobalt.

Alcalis. — Silice. — La recherche des alcalis et de la silice

doit être faite sur un poids un peu fort, sur 8 grammes environ. On attaque l'oxyde par l'acide azotique ; on évapore à sec ; on traite le résidu par le même acide étendu. La matière insoluble est ordinairement colorée assez fortement par des oxydes métalliques, que l'acide faible n'a pas redissous. On doit même chercher à employer l'acide tellement affaibli, qu'il ne puisse redissoudre qu'une partie de ces oxydes ; la liqueur azotique, dans laquelle se trouvent les alcalis, contient alors une proportion moins grande de sels de cobalt et de fer.

Silice. — Le résidu, bien lavé à l'eau bouillante, est traité par l'acide chlorhydrique ; on évapore de nouveau à siccité ; on reprend par l'acide chlorhydrique. La silice seule reste insoluble ; on la pèse après lavage et calcination. Le nombre obtenu est à peine approximatif. Les oxydes métalliques sont en proportion trop grande pour qu'on puisse enlever nettement à la silice sa solubilité dans les acides, même en répétant deux fois, comme nous venons de l'indiquer, l'évaporation à sec.

Alcalis. — La recherche des alcalis dans la liqueur azotique est assez longue et délicate : on sature l'acide par l'ammoniaque ; on ajoute du sulfhydrate en faible excès ; on sépare les sulfures par filtration, et on les lave avec de l'eau chargée de sulfhydrate. Le lavage est long, parce que le volume des sulfures métalliques est encore très-grand. Dans les liqueurs filtrées, on décompose le sulfhydrate par l'acide acétique ; on filtre la liqueur contenant encore de l'hydrogène sulfuré ; il faut expulser ce gaz par la chaleur, et filtrer de nouveau pour séparer le soufre.

Les alcalis se trouvent alors dans une dissolution très-étendue, qui renferme un peu de chaux et beaucoup d'ammoniaque ; elle contient deux acides, l'acide azotique et l'acide acétique. On évapore lentement à sec ; on chauffe le résidu avec précaution pour décomposer les sels ammoniacaux.

On dissout la matière dans une petite quantité d'eau ; on ajoute de l'acide oxalique ; on évapore à sec ; on répète deux ou trois fois ce traitement par l'acide oxalique, afin de transformer les azotates en oxalates ; on calcine ces derniers au rouge, et on les traite par l'eau. La dissolution ne peut plus contenir que les carbonates alcalins ; on l'évapore à sec, en terminant l'évaporation dans une capsule de platine pesée d'avance ; on calcine le résidu jusqu'au rouge sombre ; on pèse après refroidissement.

L'augmentation de poids de la capsule donne les carbonates alcalins. Le poids est généralement trop faible pour qu'il y ait intérêt à faire la séparation de la potasse et de la soude ; on peut seulement constater la présence ou l'absence de la potasse.

Détermination de l'eau. — Il faut enfin se rendre compte de la proportion d'eau que contient l'oxyde proposé ; on obtient une approximation en calcinant 2 grammes de l'oxyde dans un creuset de porcelaine pesé d'avance, et en pesant de nouveau après calcination. L'état d'oxydation du cobalt est en général modifié par la calcination, en sorte que la perte de poids ne représente pas très-exactement l'eau.

Acide carbonique. — L'oxyde de cobalt contient quelquefois des carbonates ; leur présence est indiquée dans les opérations précédentes, par l'effervescence qui se produit lorsqu'on traite l'oxyde par un acide. Quand l'effervescence est faible, il est inutile de chercher à doser l'acide carbonique ; lorsque l'effervescence est un peu vive, il convient de traiter de 2 à 3 grammes par l'acide chlorhydrique, et de recevoir le gaz carbonique dans une dissolution ammoniacale de chlorure de barium. On calcule l'acide carbonique d'après le poids du carbonate de baryte.

Il faut ensuite comparer les nombres obtenus pour l'acide carbonique et pour les alcalis ; lorsque l'acide carbonique est en excès notable, on doit penser que cet acide est en partie combiné soit avec la chaux, soit avec l'oxyde de cobalt. La détermination de l'eau est alors certainement inexacte, puisqu'une partie de l'acide carbonique a dû être expulsée pendant la calcination, en même temps que l'eau.

Cette inexactitude a fort peu d'importance ; nous croyons cependant devoir indiquer de quelle manière il faudrait procéder pour évaluer plus exactement l'eau. Au lieu de calciner l'oxyde proposé sans aucune addition, on le chauffe progressivement au rouge vif, dans un creuset de porcelaine exactement pesé, après l'avoir mélangé intimement avec son poids de silice pure récemment calcinée.

La perte de poids comprend l'eau, l'acide carbonique, l'oxygène combiné avec le protoxyde de cobalt. On connaît déjà l'acide carbonique ; on peut donc déduire par différence la somme des

poids de l'eau et de l'oxygène. Il faut ensuite traiter l'oxyde de cobalt par l'acide chlorhydrique concentré, recueillir le chlore dans une dissolution d'acide sulfureux, et calculer, d'après l'acide sulfurique produit, l'oxygène abandonné par le cobalt.

Du reste, la calcination de l'oxyde préalablement mélangé avec la silice permet d'obtenir exactement la somme des poids des matières fixes : acide arsénique, silice, chaux, alcalis, protoxydes de cobalt, de nickel, de cuivre, peroxyde de fer. Ce poids sert de vérification aux nombres qui ont été obtenus dans les divers dosages.

SILICATES DE COBALT.

On prépare par divers procédés plusieurs verres bleus essentiellement composés de silicates, dans lesquels la matière colorante est l'oxyde de cobalt. Les noms de *smalt*, de *safre*, d'*azur* qui leur sont donnés, ne répondent pas seulement à des différences de composition chimique, mais bien encore au degré de finesse de la matière porphyrisée qui est livrée au commerce.

Dans quelques usines, on prépare ces verres bleus avec des minerais de cobalt très-purs. Après avoir grillé les minerais, on les fond avec du sable et des alcalis.

Dans d'autres usines, les minerais employés contiennent du nickel, et sont notablement argentifères ; leur traitement est plus complexe. On grille imparfaitement les minerais; on les fond dans des creusets avec de la litharge, du quartz, des alcalis. On obtient trois produits principaux :

Une scorie, qui est le verre de cobalt; un *speiss*, qui renferme la majeure partie du nickel ; du plomb métallique, dans lequel se concentre une grande partie de l'argent.

Lorsque le speiss contient encore une proportion un peu forte de cobalt, on le pulvérise, et on le traite à peu près comme le minerai.

Les réactions qui ont lieu dans ces opérations sont très-complexes, et nous ne devons en donner ici qu'un aperçu très-sommaire. Les minerais imparfaitement grillés contiennent : des sulfures et des arséniures des différents métaux, cobalt, nickel, cuivre; des oxydes, des sous-sulfates et des arséniates de ces métaux ; du sulfate et de l'arséniate de chaux, lorsque les minerais sont à gangue calcaire; du quartz et des silicates, quand les minerais

traités sont quartzeux ; l'argent, en partie à l'état métallique, en partie engagé dans des combinaisons diverses.

Les minerais grillés sont chauffés lentement jusqu'à fusion parfaite, après avoir été mélangés avec du quartz pulvérisé, avec de la potasse, avec de la litharge, quelquefois même avec du carbonate de chaux lorsque les minerais ne renferment pas de calcaire.

L'oxyde de plomb, l'oxyde de cuivre, l'oxyde de nickel, le peroxyde de fer, l'oxyde d'argent, agissent sur les sulfo-arséniures et cèdent leur oxygène au fer et au cobalt que renferment ces composés. Il en résulte : du plomb métallique qui entraîne seulement une partie de l'argent ; un speiss, c'est-à-dire un sulfo-arséniure, dans lequel se trouvent concentrés le cuivre, le nickel, à peu près en totalité, avec une partie seulement du fer, du cobalt et de l'argent.

Le fer et le cobalt à l'état de protoxydes, la chaux, les alcalis, forment avec la silice une scorie bien fondue, qui ne contient ordinairement que très-peu d'oxyde de nickel. L'acide arsénique, formé pendant le grillage, est en grande partie décomposé pendant la fusion, lorsque la proportion de l'acide silicique est convenable. La scorie, ou verre de cobalt, n'en retient généralement qu'une proportion très-faible.

On n'atteint jamais complétement le but proposé ; la différence d'affinités pour l'oxygène que possèdent le cobalt et le nickel n'est pas assez grande pour qu'on puisse obtenir un silicate exempt de nickel, renfermant la majeure partie du cobalt, et en même temps un speiss qui contienne à peu près tout le nickel et très-peu de cobalt.

De même aussi, l'affinité de l'argent pour le soufre et pour l'arsenic ne permet pas de concentrer la majeure partie de l'argent dans le plomb métallique ; une portion considérable de l'argent reste dans le speiss. De plus, le grillage des minerais est une opération délicate ; il est impossible de pousser l'oxydation toujours au même point : tantôt l'oxydation n'est pas suffisante, tantôt elle est poussée trop loin. Dans le premier cas, le verre de cobalt est parfaitement exempt de nickel, mais le speiss est riche en cobalt ; dans le second cas, le verre contient une proportion assez forte d'oxyde de nickel ; le speiss renferme à peine des traces de cobalt.

On évite en grande partie ces irrégularités en procédant par grillages et par fusions.

On grille une première fois les minerais d'une manière très-incomplète ; on les fond avec du quartz, de la litharge, des alcalis. La scorie obtenue ne renferme pas de nickel en quantité appréciable : le speiss contient tout le nickel et beaucoup de cobalt ; il est fortement argentifère ; le plomb métallique n'a séparé qu'une fraction de l'argent. On grille le speiss porphyrisé, et on le fond de nouveau avec les mêmes réactifs ; le second verre de cobalt contient un peu de nickel ; le second speiss renferme encore du cobalt et de l'argent ; le plomb métallique est encore très-argentifère.

On traite encore une fois le speiss par grillage et par fusion : les produits de cette troisième série d'opérations diffèrent beaucoup des premiers : le produit principal est le speiss, qui ne contient plus que des traces de cobalt, et qui n'est que très-faiblement argentifère. Il peut être livré au commerce comme matière première pour la fabrication du nickel ou de l'oxyde de nickel. Le plomb ne renferme que peu d'argent. La scorie contient beaucoup d'oxyde de nickel, et doit être fondue de nouveau avec des minerais de cobalt imparfaitement grillés.

Ces détails suffisent pour faire comprendre combien est variable la composition des verres de cobalt : ils contiennent presque toujours des oxydes de fer, de cobalt, de plomb, de la chaux, de l'alumine, de la potasse et quelquefois de la soude, de la silice, des traces ou des proportions appréciables d'oxyde de nickel et d'acide arsénique.

Ils sont en général difficilement attaqués par les acides azotique et chorhydrique ; l'acide sulfurique les attaque au contraire complétement lorsqu'ils ont été convenablement porphyrisés. Les verres bleus de cobalt deviennent aisément attaquables par les acides, lorsqu'on les fait chauffer au rouge avec 2 parties de chaux ou d'alcalis caustiques, ou bien encore avec 3 parties de carbonate de soude.

Nous citerons seulement deux exemples numériques de la composition des verres de cobalt : le premier est de l'azur de très-bonne qualité ; le second, au contraire, a une valeur commerciale beaucoup moindre.

Silice	56,40	58,25
Alumine	3,50	2,75
Chaux	1,60	2,40
Potasse	13,20	12,30
Protoxyde de fer	4,10	7,15
— de cobalt	16,00	6,40
— de nickel	»	4,25
— de plomb	4,70	6,10
	99,50	99,60

Le premier échantillon contient une simple trace d'arsenic, le second en renferme, au contraire, une proportion très-appréciable.

Analyse. — L'analyse comprend trois séries d'opérations : dans la première, on cherche seulement à constater la présence de l'arsenic, et à évaluer, s'il y a lieu, sa proportion ; dans la seconde, on dose la silice, l'alumine, la chaux, les oxydes de fer, de cobalt, de nickel et de plomb ; la troisième est exclusivement consacrée au dosage des alcalis.

1° Recherche de l'arsenic. — On fond au creuset de platine 1 gramme de la matière proposée avec 3 grammes de carbonate de soude pur : on sépare du creuset, et on traite par l'acide chlorhydrique un peu étendu. Lorsque l'attaque paraît être complète, on étend de beaucoup d'eau, on laisse en repos pendant plusieurs jours, afin de pouvoir séparer par décantation la majeure partie de la silice. On cherche l'arsenic seulement dans la liqueur décantée. On lui ajoute un peu de perchlorure de fer, on sature l'acide par l'ammoniaque, on lave longtemps avec de l'eau bouillante le précipité de peroxyde et de sous-arséniate de fer, produit par l'ammoniaque.

On traite ensuite ce précipité par l'acide sulfurique pur, et on essaye le liquide acide dans l'appareil de Marsh. On peut ordinairement évaluer la proportion de l'arsenic d'après l'intensité des taches. Lorsque celles-ci sont trop fortes, il faut recommencer l'opération sur 0gr,50, ou même sur 0gr,25 du verre de cobalt, afin d'avoir une évaluation approchée. Dans les opérations suivantes, qui sont relatives aux dosages de la silice et des oxydes, l'arsenic est forcément négligé, il ne pourrait pas être déterminé avec exactitude.

Les opérations dont nous allons nous occuper doivent être conduites différemment lorsque le verre proposé ne renferme

que des traces, ou bien quelques millièmes d'arsenic, et lorsque le verre contient une proportion un peu forte d'arsenic. Ce dernier cas se présente très-rarement, et nous ne pensons pas devoir l'examiner.

Nous supposons donc que la première série d'opérations a démontré la présence de simples traces d'arsenic, ou d'une proportion assez faible pour qu'on puisse ne pas en tenir compte dans les séparations et dans les dosages des oxydes.

2° Dosage de la silice et des oxydes. — On opère sur 3 grammes au moins de verre porphyrisé : on mélange intimement avec 3 parties de carbonate de soude, on chauffe jusqu'à fusion dans un creuset de platine, en ayant soin d'agiter fréquemment les matières avec la spatule ; il est inutile de prolonger la fusion pendant plus de dix minutes. On détache la matière du creuset, on la traite par l'acide chlorhydrique étendu, à une douce chaleur. Lorsque l'attaque paraît être complète, on évapore à sec, on reprend par l'acide chlorhydrique.

On pèse la silice insoluble, après l'avoir bien lavée à l'eau bouillante, séchée à 100 degrés, et calcinée.

On cherche à déterminer dans la liqueur chlorhydrique la chaux, l'alumine et les oxydes métalliques. La liqueur contient une proportion considérable de chlorure alcalin. On ajoute à cette dissolution une quantité assez notable d'acide acétique, environ 100 centimètres cubes ; on sature à peu près complétement les acides par l'ammoniaque. Dans cette liqueur acétique, faiblement acidulée, très-étendue d'eau, on fait arriver un courant d'hydrogène sulfuré, en opérant, comme nous l'avons indiqué précédemment, pour la précipitation du cobalt à l'état de sulfure. On doit prolonger beaucoup les lavages du précipité, à cause des sels alcalins que renferme la dissolution.

Le précipité contient, à l'état de sulfures : le plomb, le cobalt, le nickel et la plus grande partie du fer ; la liqueur acétique contient l'alumine, la chaux et une petite quantité d'oxyde de fer.

Précipité. — On traite les sulfures par l'acide azotique[1], on

[1] La plus grande partie des sulfures a été recueillie sur un filtre ; une autre partie est adhérente aux parois de la fiole. On sèche le filtre, on sépare les sulfures, on brûle le papier seul, on place les cendres et les sulfures dans une capsule de porcelaine. On verse de l'acide azotique dans la fiole, et on fait passer dans la capsule la liqueur acide et les eaux de lavage.

ajoute une quantité d'acide sulfurique certainement suffisante pour faire passer tous les oxydes à l'état de sulfates, on évapore lentement à sec. On chauffe le résidu un peu au-dessus du rouge sombre, tant qu'il se dégage des vapeurs d'acide sulfurique; on laisse refroidir et on traite par l'eau, dans le but de dissoudre les sulfates de cobalt et de nickel, qui n'ont pas été décomposés par la calcination. On lave par décantation la partie insoluble, on ajoute un peu d'acide sulfurique, et on répète l'évaporation à sec, la calcination au rouge sombre, et le traitement par l'eau ; on reçoit la matière insoluble sur un filtre, et on achève le lavage à l'eau bouillante.

Cette matière contient la plus grande partie du plomb et du fer à l'état de sulfate de plomb, de sous-sulfate de peroxyde de fer; elle ne renferme pas de cobalt et de nickel.

Les dissolutions dans l'eau contiennent, à l'état de sulfates, le cobalt et le nickel, un peu de fer et de plomb. On ajoute de l'ammoniaque à ces liqueurs, afin de précipiter le plomb et le fer ; on traite ce précipité en même temps que les sulfates insolubles dans l'eau.

La liqueur ammoniacale doit être traitée de manières différentes, suivant que le nickel est en quantité très-faible, ou en proportion un peu forte : nous exposerons dans le chapitre suivant les difficultés que présente la séparation du cobalt et du nickel, nous admettrons maintenant que le nickel est en proportion négligeable; il s'agit alors seulement de doser le cobalt et de reconnaître la présence du nickel.

On verse du sulfhydrate en excès dans la liqueur ammoniacale, on pèse le sulfure de cobalt sans tenir compte du nickel. On décompose ensuite le sulfhydrate par l'acide chlorhydrique très-faible, en ayant soin d'employer la quantité d'acide strictement nécessaire ; la présence du nickel est mise en évidence par la coloration du précipité de soufre que produit l'acide. Dans le cas où cette opération fait reconnaître une quantité appréciable de nickel, il faut traiter par l'eau régale faible le précipité de soufre et de sulfure de nickel, ainsi que le sulfure de cobalt calciné ; on procède ensuite à la séparation et aux dosages des deux métaux [1].

[1] Il vaut mieux cependant procéder à la détermination du nickel et du cobalt dans la série des opérations dans laquelle on cherche principalement les alcalis.

Pour séparer le fer et le plomb, on sèche les filtres sur lesquels ont été recueillis les sulfates insolubles dans l'eau et le précipité donné par l'ammoniaque; on sépare les matières du papier; on brûle ce dernier; on dissout le tout dans l'acide chlorhydrique étendu. On précipite le plomb par l'hydrogène sulfuré; on pèse ce métal à l'état de sulfate.

Après avoir chassé l'hydrogène sulfuré, filtré pour séparer le soufre, et peroxydé le fer, on précipite le peroxyde de fer par l'ammoniaque; on pèse le peroxyde calciné.

Ces divers dosages ne sont pas rigoureusement exacts, mais ils peuvent être faits avec une approximation suffisante.

Liqueur acétique. — Cette liqueur contient de l'acide chlorhydrique, de l'acide acétique, de l'ammoniaque et des alcalis en forte proportion, la chaux et l'alumine qu'il s'agit de doser; elle tient en dissolution une certaine quantité d'hydrogène sulfuré. On l'évapore à siccité, en ajoutant de temps en temps de l'acide chlorhydrique. Lorsqu'on a certainement expulsé la totalité de l'acide acétique, on traite le résidu de l'évaporation par de l'eau acidulée par l'acide chlorhydrique; on filtre pour séparer le soufre, qui provient de la décomposition partielle de l'hydrogène sulfuré. On traite la liqueur par l'ammoniaque, et on chauffe à l'ébullition. Le précipité contient l'alumine et un peu de chaux; l'alumine entraîne une petite quantité d'alcalis.

La majeure partie de la chaux reste dans la dissolution. On précipite la chaux par l'oxalate d'ammoniaque.

Comme la liqueur renferme beaucoup de sels alcalins, il est prudent de redissoudre dans l'acide chlorhydrique le précipité, lavé deux ou trois fois par décantations, et on recommence la précipitation par l'ammoniaque et l'oxalate. Avant de calciner le second précipité, on attend qu'on ait achevé la séparation de la chaux et de l'alumine.

On soumet le précipité d'alumine, produit par l'ammoniaque, à la série d'opérations que nous avons déjà décrites plusieurs fois; on traite par l'acide azotique; on évapore à sec; on chauffe le résidu à 180 degrés environ, jusqu'à décomposition totale de l'azotate d'alumine; on fait chauffer le résidu ainsi calciné dans une dissolution saturée d'azotate d'ammoniaque. On calcine l'alumine qui reste seule insoluble, et on la pèse.

On précipite la chaux par l'oxalate d'ammoniaque; on réunit

les deux précipités d'oxalate de chaux, on les calcine au rouge, et on pèse la chaux à l'état caustique.

3° Détermination des alcalis. — La proportion des alcalis étant ordinairement assez grande, on peut opérer sur 3 grammes seulement. Le verre, parfaitement porphyrisé, est mélangé intimement avec 2 parties de chaux caustique; le mélange est chauffé au rouge vif, et pendant une heure, dans un creuset de platine. Il est indispensable de faire la calcination sous le moufle, ou du moins dans une atmosphère oxydante, à cause de l'oxyde de plomb que renferme la matière proposée. On retire la matière du creuset, on attaque par l'acide azotique concentré, on évapore ensuite lentement jusqu'à siccité; on reprend par l'acide azotique faible. On sépare la silice insoluble, on la pèse après calcination. On obtient ainsi une seconde détermination de la silice.

On ajoute de l'acide acétique à la liqueur acide, on sature à peu près complétement les acides par l'ammoniaque; on fait arriver un courant d'hydrogène sulfuré. Le précipité est lavé avec de l'eau chargée d'hydrogène sulfuré; on peut le laisser de côté lorsque les dosages des métaux ont été faits convenablement dans la seconde série d'opérations; dans le cas contraire, on utilise ce précipité pour doser de nouveau le plomb, le cobalt et le nickel.

Occupons-nous seulement de la liqueur acétique, qui renferme, avec les alcalis, beaucoup de chaux et d'ammoniaque, un peu d'alumine et d'oxyde de fer.

On évapore cette liqueur à siccité; on chauffe le résidu avec beaucoup de précautions, à une température un peu supérieure à 100 degrés, dans le but d'expulser l'acide acétique. L'azotate d'ammoniaque est presque entièrement décomposé; on traite le résidu par l'eau très-faiblement acidulée par l'acide azotique; on filtre pour séparer le soufre; on porte la liqueur à 100 degrés pour faire passer le fer à l'état de peroxyde; on ajoute de l'ammoniaque en excès, et on porte à l'ébullition.

Le précipité d'alumine et de peroxyde de fer entraîne une petite quantité d'alcalis; il faut le redissoudre dans l'acide azotique, après l'avoir lavé, et précipiter de nouveau les deux oxydes par l'ammoniaque.

Dans les liqueurs ammoniacales, on précipite la chaux par l'oxalate d'ammoniaque ; on lave longtemps le précipité, qui est très-abondant. Il faut ensuite évaporer les liqueurs très-étendues, qui contiennent les alcalis ; chauffer doucement le résidu pour décomposer l'azotate d'ammoniaque ; transformer les azotates en oxalates par l'action plusieurs fois répétée de l'acide oxalique ; et enfin calciner les oxalates dans une capsule de platine tarée.

Après avoir pesé les carbonates alcalins, on les dissout dans l'eau ; on acidifie par l'acide chlorhydrique ; on précipite la potasse par le chlorure de platine et l'alcool. On calcule la potasse d'après le poids du chlorure double ; en comparant le poids de la potasse au poids des carbonates alcalins, on constate si le verre proposé renferme une proportion de soude un peu notable ; on l'évalue, s'il y a lieu, par différence.

ALUMINATE DE COBALT.

On prépare dans un petit nombre d'usines plusieurs variétés de couleurs bleues, qui renferment une forte proportion d'alumine et d'oxyde de cobalt. Nous parlerons seulement de deux d'entre elles : l'une est principalement composée d'alumine et d'oxyde de cobalt ; c'est un véritable aluminate, dont la composition est assez bien représentée par la formule $Al^2O^3 + CoO$; l'autre renferme de la potasse ou de la soude et de l'acide phosphorique, en même temps que l'alumine et l'oxyde de cobalt. Ce produit est nommé généralement *outre-mer*, *bleu-Thénard ;* sa composition présente des variations très-grandes, et la beauté de la teinte bleue est d'autant plus belle, que le produit renferme une proportion plus faible d'acide phosphorique et d'alcali. Il est assez probable, d'après cette observation, que la matière véritablement colorante est encore l'aluminate de cobalt.

Aluminate. — Ce produit est livré au commerce à l'état de poudre impalpable ; il est d'un bleu magnifique ; il ne change pas de teinte par calcination au rouge vif au contact de l'air. L'oxyde de cobalt est partiellement réduit lorsqu'on chauffe longtemps l'aluminate au rouge dans un courant d'hydrogène ; on ne parvient pas à ramener la totalité du cobalt à l'état métallique en faisant agir l'hydrogène pendant plusieurs heures.

Les acides azotique, chlorhydrique, sulfurique, les dissolutions alcalines, les dissolutions de carbonates alcalins, le sulfhydrate d'ammoniaque, les sulfures de potassium et de sodium, et généralement tous les agents de la voie humide, sont absolument sans action sur ce produit.

Par voie sèche, l'aluminate de cobalt est décomposé complétement, bien que très-difficilement, par les alcalis caustiques; au contraire, les carbonates alcalins et les terres alcalines ne le décomposent que partiellement.

L'aluminate contient ordinairement un peu de silice et des traces d'oxyde de fer, d'oxyde de nickel, de potasse ou de soude; il est assez hygrométrique, cependant il perd rarement plus de 2 pour 100 d'eau par une forte dessiccation. Nous citerons un seul exemple numérique de la composition de l'aluminate de cobalt :

Protoxyde de cobalt	40,00
Alumine	54,80
Silice	2,00
Oxydes de fer, de nickel, de cuivre	0,60
Alcalis	traces.
Eau hygrométrique	1,40
	98,80

Bleu-Thénard. — Nous ne pouvons pas mieux faire concevoir les variations que présentent la composition et les propriétés de ce produit d'art qu'en présentant quelques détails sur sa préparation. Le procédé qui donne la plus belle couleur bleue est le suivant :

On commence par griller le minerai de cobalt (cobalt arsenical); on traite le minerai grillé par l'acide azotique faible ; on évapore la liqueur azotique presque à siccité ; on étend d'eau ; on décante, ou on filtre, pour séparer une certaine quantité d'arséniate de peroxyde de fer. On verse une dissolution de phosphate de soude ; il se forme un précipité de phosphate de cobalt ; on le reçoit sur un filtre, et on le lave pendant quelque temps avec de l'eau bouillante.

On prépare en même temps de l'alumine en faisant chauffer une dissolution d'alun avec une proportion convenable de carbonate de soude ; on lave pendant quelque temps ce précipité avec de l'eau bouillante. On fait ensuite un mélange intime du

phosphate de cobalt et de l'alumine, tous les deux encore humides, dans la proportion de 1 partie de phosphate et de 8 parties d'alumine. Ce mélange est ensuite séché à 100 degrés, et chauffé dans un creuset de terre jusqu'au rouge vif.

D'après ce mode de préparation, le *bleu-Thénard* doit contenir : acide phosphorique, alumine, oxyde de cobalt et, de plus, des proportions variables d'acide arsénique, d'oxydes de fer, de nickel, de cuivre, de soude et de potasse. Ces proportions doivent varier dans des limites très-étendues, avec la composition des minerais, avec les soins apportés au lavage des deux précipités, de phosphate de cobalt et d'alumine. Dans quelques fabriques on remplace le phosphate de cobalt par l'arséniate, et on emploie seulement 1 partie d'arséniate humide pour 16 parties d'alumine hydratée, également humide.

Les propriétés de cette couleur bleue diffèrent un peu de celles de l'aluminate.

Elle est partiellement attaquée par l'acide sulfurique, et même par l'acide chlorhydrique concentré. Elle est complétement attaquée, par voie sèche, par les alcalis et par les carbonates alcalins ; elle prend une couleur noire plus ou moins foncée, lorsqu'on la laisse pendant quelque temps dans une dissolution concentrée de sulfures alcalins, ou dans le sulfhydrate d'ammoniaque.

Analyse. — Lorsqu'on ne connaît pas d'avance le mode de préparation d'une couleur bleue, ce qui est le cas le plus ordinaire, il faut procéder à son analyse dans l'hypothèse que la matière contient : acides phosphorique et arsénique, potasse et soude, alumine, silice, oxydes de cobalt, de nickel, de fer, de cuivre, eau hygrométrique. Lorsque les opérations font reconnaître que la matière proposée contient principalement de l'alumine et de l'oxyde de cobalt, avec des traces ou des quantités très-faibles d'autres corps, il faut recommencer l'analyse afin d'obtenir pour l'alumine une détermination plus exacte.

Nous ne nous occuperons pas de l'évaluation de l'eau hygrométrique, qui ne présente aucune difficulté spéciale. L'analyse comprend deux séries d'opérations, l'une pour les acides et pour les oxydes, l'autre pour les alcalis.

Acides et oxydes. — On fait fondre, au creuset d'argent, 3 gram-

mes de la matière proposée avec 20 grammes de potasse pure; on maintient les matières en fusion pendant au moins une heure, en agitant fréquemment avec la spatule. On laisse refroidir; on met en digestion dans l'eau; on fait chauffer à l'ébullition : on lave la matière insoluble par des décantations nombreuses. Dans la dissolution se trouvent, avec la potasse, la plus grande partie de l'alumine, de la silice, des acides phosphorique et arsénique. La partie indissoute par l'eau renferme la totalité des oxydes de cobalt, de nickel, de fer, de cuivre, retenant une proportion appréciable d'alumine, de silice, d'acide phosphorique et d'acide arsénique.

On reçoit cette partie insoluble sur un filtre; on sèche à 100 degrés, on détache du papier; on brûle ce dernier seul : on réunit les cendres aux oxydes qui ont été séparés du papier; on fond de nouveau au creuset d'argent avec 6 parties de potasse. On traite par l'eau après refroidissement. On peut admettre qu'après ce second traitement les oxydes insolubles dans l'eau ne retiennent que des traces négligeables de silice, d'alumine, d'acide arsénique et d'acide phosphorique.

Oxydes métalliques. — On lave les oxydes à l'eau bouillante, on les dissout dans l'acide chlorhydrique; on précipite le peroxyde de fer par l'ammoniaque. Comme cet oxyde est presque toujours en quantité très-faible, on peut ne pas tenir compte des traces des autres oxydes, qu'il retient encore après avoir été lavé avec de l'eau ammoniacale : on le pèse après calcination.

L'oxyde de fer entraîne dans sa précipitation la petite quantité d'alumine, d'acides arsénique et phosphorique, que la potasse n'a pas enlevée aux oxydes métalliques; le dosage n'est donc pas exact; mais il est peu utile de chercher à obtenir un nombre plus rigoureux.

Quelquefois cependant il est indispensable de ne pas peser l'oxyde de fer trop impur : lorsque le précipité produit par l'ammoniaque est d'une couleur très-pâle, on doit craindre que la liqueur acide contienne les acides arsénique et phosphorique en proportion plus forte que celle du peroxyde de fer; la précipitation de cet oxyde et des acides par l'ammoniaque est alors incomplète. Il faut, dans ce cas, redissoudre le précipité dans l'acide chlorhydrique, et saturer l'ammoniaque de la liqueur par le même acide, ajouter un poids connu (de $0^g,25$ à $0^g,30$) de peroxyde de

fer dissous dans l'acide chlorhydrique, et précipiter de nouveau par l'ammoniaque. Le précipité bien lavé à l'eau ammoniacale est séché à 100 degrés, calciné au rouge, et pesé. On retranche de son poids celui du peroxyde de fer qui a été ajouté, et on obtient, par différence, l'évaluation approchée de l'oxyde de fer contenu dans la matière proposée.

La détermination est certainement peu exacte, mais du moins la liqueur ammoniacale ne renferme ni oxyde de fer, ni acide arsénique, ni acide phosphorique : elle ne contient plus que les oxydes de cobalt, de nickel et de cuivre.

On acidifie par l'acide acétique, en employant la quantité d'acide strictement nécessaire pour donner à la liqueur une très-faible réaction acide sur le papier bleu : on fait arriver un courant d'hydrogène sulfuré : les trois métaux sont précipités ensemble à l'état de sulfures.

On pèse les sulfures, calcinés à l'abri du contact de l'air dans un creuset de porcelaine taré; on les dissout ensuite dans l'eau régale très-chlorhydrique, et on cherche à évaluer le cuivre et le nickel. Ces deux métaux sont ordinairement en quantité très-faible, en sorte que le poids des sulfures peut être, en général, considéré comme étant le poids du sulfure de cobalt.

Nous indiquerons du reste, dans les chapitres suivants, de quelle manière il faut procéder à la séparation des trois métaux, lorsque le nickel et le cuivre se trouvent en quantité dosable.

Liqueur alcaline. — Les liqueurs qui contiennent les acides arsénique et phosphorique, la silice et l'alumine, ont un volume considérable; elles renferment une quantité relativement énorme d'alcali. On leur ajoute d'abord de l'acide azotique en faible excès; et on les concentre par évaporation. On verse ensuite de l'ammoniaque dans la liqueur acide, et on porte à l'ébullition. Le précipité qui est produit contient la totalité des corps qu'il s'agit de doser, l'alumine, les acides arsénique et phosphorique, et même la silice. On est forcé de négliger la petite quantité de silice qui n'est pas précipitée par l'ammoniaque : il serait tout à fait impossible de la séparer des alcalis.

Le précipité est lavé longtemps à l'eau bouillante, autant que possible par décantations; on le dissout dans l'acide azotique, on évapore à sec, on reprend par le même acide; on pèse la silice qui reste insoluble. Son poids est généralement très-petit, et ne

doit pas être considéré comme se rapportant à la silice que renferme la matière proposée. D'un côté, on perd certainement une partie de la silice, qui est retenue par les oxydes métalliques, ou qui n'est pas précipitée par l'ammoniaque; on en perd encore un peu dans l'évaporation à sec, etc.; d'un autre côté, on emploie pour l'analyse un poids très-fort de potasse, et ce réactif contient presque toujours un peu de silice.

On est ordinairement dans l'incertitude la plus complète; on ne sait pas si on doit porter au tableau de l'analyse les quelques centigrammes de silice qui sont obtenus dans les opérations que nous venons d'exposer.

Pour les séparations, et pour le dosage des acides phosphorique et arsénique, et de l'alumine, il faut suivre la marche que nous avons indiquée plusieurs fois : ajouter un peu d'acide sulfurique à la liqueur azotique; évaporer pour chasser l'acide azotique; verser successivement, et à plusieurs heures d'intervalle, du sulfate d'ammoniaque et de l'alcool; laver longtemps avec de l'alcool le précipité qui se forme, et qui contient l'alumine à l'état de sulfate double ammoniacal; ajouter beaucoup d'eau à la liqueur alcoolique; chasser l'alcool par la chaleur; mettre de l'ammoniaque et du sulfhydrate dans la liqueur acide; décomposer le sulfhydrate par l'acide chlorhydrique; déterminer enfin l'arsenic dans le précipité de soufre et de sulfure d'arsenic, et l'acide phosphorique dans la dissolution chlorhydrique.

Lorsque ces opérations font reconnaître des quantités appréciables de l'un ou des deux acides arsénique et phosphorique, il est nécessaire de traiter le sulfate double d'alumine et d'ammoniaque, afin de doser l'alumine. Nous avons déjà signalé les difficultés que présente la détermination de l'alumine dans ce composé. Le procédé le plus simple est de calciner très-fortement et à plusieurs reprises, jusqu'à ce que le poids de la matière calcinée devienne constant : on admet alors que cette matière est de l'alumine pure.

Le dosage n'est pas exact; l'alumine retient un peu d'acide sulfurique; on a perdu certainement une fraction appréciable d'alumine, soit pendant la calcination du sulfate double, soit pendant les nombreuses opérations qui ont précédé la calcination. Entre ces deux causes d'erreur de sens contraire, il n'y a que bien rarement compensation.

Lorsque le traitement de la liqueur alcoolique fait reconnaître seulement des traces d'acide phosphorique et d'acide arsénique, on doit recommencer toutes les opérations, afin d'arrive à une détermination moins incertaine de l'alumine.

On fond de nouveau 3 grammes de la matière proposée avec de la potasse en grand excès ; on traite par l'eau : on soumet la partie insoluble à une nouvelle fusion avec de la potasse ; on traite de nouveau par l'eau. Les liqueurs alcalines sont acidifiées progressivement par l'acide chlorhydrique ; la liqueur acide est concentrée par évaporation, et traitée par l'ammoniaque.

Le précipité, lavé longtemps à l'eau bouillante, est dissous dans l'acide chlorhydrique, et cette nouvelle liqueur acide est traitée par l'ammoniaque. Le précipité contient l'alumine, ne retenant plus qu'une quantité négligeable d'alcalis, après des lavages prolongés. On la pèse après calcination, lorsque la silice est en proportion très-faible.

Dans le cas contraire, on dissout l'alumine dans l'acide azotique ; on évapore à sec ; on reprend par l'acide chlorhydrique faible ; on précipite encore une fois l'alumine par l'ammoniaque ; on la pèse après l'avoir lavée à l'eau bouillante, séchée à 100 degrés, et calcinée au rouge vif.

Ainsi que nous l'avons déjà dit plusieurs fois, la précipitation de l'alumine par l'ammoniaque n'est pas très-nette : on perd certainement un peu d'alumine dans les trois précipitations successives : la détermination n'est pas très-rigoureuse, mais au moins on sait qu'on a perdu de l'alumine lorsque les opérations ont été faites avec les soins convenables : on connaît le sens de l'erreur qui est commise.

Alcalis. — La détermination des alcalis présente des difficultés spéciales : on ne parvient pas à rendre l'aluminate entièrement attaquable par les acides, en le chauffant au rouge vif avec de la chaux ou avec de l'oxyde de plomb. On est obligé de faire passer d'abord l'alumine, l'oxyde de cobalt, etc., à l'état de silicates, avant de procéder à la recherche des alcalis.

On mélange aussi intimement que possible 5 grammes de la matière proposée avec 4 grammes de silice pure. On chauffe pendant une heure au rouge très-vif dans un creuset de platine. On détache la matière du creuset par refroidissement brusque :

on pulvérise, et on attaque par l'acide azotique concentré. On laisse l'acide agir pendant vingt-quatre heures à une température de 40 ou de 50 degrés; on évapore à sec; on reprend par le même acide. On pèse le résidu, après l'avoir calciné. Lorsque son poids est très-peu supérieur au poids de la silice qui a été employée, on peut admettre qu'on a réussi à rendre l'aluminate attaquable par l'acide azotique.

Dans le cas contraire, on calcine de nouveau le résidu au creuset de platine, en chauffant au rouge vif pendant une heure au moins : on retire la matière du creuset; on la mélange intimement avec son poids de chaux caustique; on calcine de nouveau au rouge. On répète l'attaque par l'acide azotique, l'évaporation à sec, et la reprise par le même acide. On réunit les deux liqueurs azotiques, qui contiennent alors la totalité des alcalis.

Elles renferment en outre : l'alumine, les oxydes métalliques, les acides arsénique et phosphorique, de la matière proposée; la chaux, qui a été employée pour rendre la dernière partie des silicates attaquables par l'acide azotique. La série des opérations est celle que nous avons indiquée dans l'exemple précédent.

On précipite par l'ammoniaque l'alumine et l'oxyde de fer; ces deux oxydes entraînent la totalité des acides arsénique et phosphorique, mais ils retiennent un peu d'alcalis, même après des lavages très-prolongés; il faut les redissoudre dans l'acide azotique, et recommencer la précipitation par l'ammoniaque. On lave ce second précipité avec de l'eau bouillante; on réunit toutes les liqueurs ammoniacales qui contiennent les alcalis; on les acidule par l'acide acétique, on précipite le cobalt, le cuivre et le nickel par l'hydrogène sulfuré.

Après avoir séparé et lavé le précipité, on concentre les liqueurs par l'évaporation; on filtre pour séparer le soufre; on ajoute de l'ammoniaque et de l'oxalate d'ammoniaque. On filtre de nouveau pour séparer l'oxalate de chaux.

Il ne reste plus alors dans la dissolution que les alcalis, l'ammoniaque, les acides oxalique, acétique et azotique. On évapore à siccité, on calcine doucement le résidu, de manière à expulser ou décomposer la majeure partie des sels ammoniacaux. On traite à plusieurs reprises la matière par l'acide oxalique, en évaporant chaque fois jusqu'à siccité, et en faisant chauffer doucement le résidu. Lorsque l'acide azotique a été complétement ex-

pulsé, on calcine les oxalates dans une capsule de platine tarée.

On pèse les carbonates alcalins dans la capsule : on les dissout ensuite dans l'acide chlorhydrique, lorsqu'ils sont en quantité appréciable; on précipite la potasse par le chlorure de platine et l'alcool. Après avoir pesé le chlorure double, on calcule la potasse; on évalue ensuite la soude par différence.

Les couleurs bleues les plus belles, celles qui résistent avec le plus d'énergie aux agents de la voie humide, ne renferment que des traces d'acide phosphorique ou d'acide arsénique; elles ne contiennent que des quantités à peine appréciables de potasse ou de soude. Au contraire, le *bleu-Thénard* et *l'outremer* contiennent toujours les alcalis en quantité dosable. Ils renferment ordinairement de 12 à 18 pour 100 de protoxyde de cobalt.

CHAPITRE XII.

NICKEL. $Ni = 369.33$.

Le nickel peut être préparé par divers procédés. On l'obtient dans quelques usines sous forme de cubes très-petits, d'une couleur blanche tirant sur le jaune, d'un éclat métallique assez vif; ils n'ont qu'une faible ténacité. Ces cubes paraissent être obtenus par la réduction de l'oxyde à une température trop peu élevée pour produire l'agglomération du métal.

Dans les laboratoires, on prépare le nickel métallique, soit en chauffant l'oxyde au creuset brasqué, à la température des essais de fer, soit en faisant agir l'hydrogène ou tout autre gaz réductif sur l'oxyde pulvérulent, ou sur le chlorure, soit encore en décomposant l'oxalate par la chaleur, à l'abri des gaz oxydants.

Le métal obtenu par l'action de l'hydrogène sur le chlorure se présente en feuilles très-minces, moulées sur les parois des vases dans lesquels l'opération est faite. Il est d'un blanc très-éclatant. On ne peut pas le considérer comme étant du nickel tout à fait pur, il retient toujours du chlore en proportion très-notable.

Le métal qui est obtenu par la réduction de l'oxyde dans des nacelles par l'hydrogène, au rouge, ou par la calcination de l'oxalate dans un creuset de porcelaine, est presque pulvérulent; il ne prend de l'éclat que par le frottement du pilon d'agate.

En chauffant fortement l'oxyde au creuset brasqué, on obtient le métal sous forme de culot un peu poreux. On n'a pas ainsi le métal pur, mais bien une véritable *fonte* de nickel; les culots sont peu malléables; ils s'applatissent un peu sous le marteau, comme la fonte grise donnée par les minerais de fer très-purs.

Le nickel fondu, bien que contenant en combinaison un peu de carbone, de silicium, souvent même de l'arsenic, peut être travaillé sous le marteau, au rouge. Il est d'un gris plus ou moins foncé, et il est susceptible de prendre un très-beau poli; il est alors d'un blanc très-éclatant. Sa densité est très-variable, suivant le

degré de pureté et suivant le mode de travail ; les limites extrêmes sont 8.40 et 8.88. Il est attirable au barreau aimanté ; on peut même préparer de véritables aimants avec le nickel ; mais ils n'ont pas une énergie comparable à celle des barreaux d'acier, et généralement ils ne la conservent pas pendant longtemps.

Le nickel métallique n'est pas altérable dans l'air sec à la température ordinaire ; dans l'air humide il s'altère lentement ou un peu rapidement, suivant son état d'agglomération. Il ne décompose l'eau qu'à une température un peu élevée.

Les acides non oxydants l'attaquent en général avec lenteur, à moins qu'il ne soit très-divisé : il se dissout au contraire très-rapidement dans les acides oxydants. Les dissolutions alcalines n'ont sur le nickel qu'une action à peine sensible ; il s'oxyde assez rapidement au contact de l'air, en présence de l'ammoniaque.

Le nickel forme avec l'oxygène deux composés, le protoxyde et le sesquioxyde ; le premier est seul stable au rouge très-vif ; il n'absorbe pas d'oxygène par refroidissement au contact de l'air, ainsi que le fait l'oxyde de cobalt : on n'a pas encore obtenu pour le nickel un oxyde analogue à l'oxyde de fer magnétique. **Oxydes.**

Les oxydes de nickel sont aisément réduits, à l'aide de la chaleur, par l'hydrogène, par l'oxyde de carbone, par les hydrogènes carbonés, par le charbon. Ils ne sont pas très-facilement transformés en sulfure quand on les chauffe, à l'abri du contact de l'air, avec du soufre en excès. Par l'action de l'hydrogène sulfuré sec, et au rouge, on obtient, au contraire, assez facilement la sulfuration totale du nickel.

Le nickel a pour le soufre une grande affinité : la combinaison des deux corps se fait directement à une température inférieure au rouge. On connaît deux sulfures : l'un d'eux, et le seul qui présente de l'importance dans les analyses, correspond au protoxyde ; sa composition est représentée par la formule NiS ; l'autre sulfure est obtenu seulement par l'action de l'hydrogène sur le sulfate ; il paraît contenir moitié moins de soufre que le premier, et se rapporter à la formule Ni^2S. Nous nous occuperons seulement du protosulfure. **Sulfures.**

Il est essentiel de distinguer le sulfure préparé par voie sèche et le sulfure obtenu par voie humide.

Sulfure préparé par voie sèche. — On l'obtient dans les opérations analytiques dans deux conditions différentes : en chauffant l'oxyde jusqu'au rouge dans un courant assez rapide d'hydrogène sulfuré ; en faisant fondre le métal, l'oxyde, ou plusieurs des minéraux du nickel, avec du soufre et des persulfures alcalins. Les sulfures obtenus dans les deux cas ont la même composition, représentée par la formule NiS ; mais ils présentent quelques différences dans leurs caractères.

Le sulfure produit par l'action de l'hydrogène sulfuré, au rouge, est d'un jaune un peu bronzé ; il a l'éclat métallique ; il n'entre en fusion qu'au rouge très-vif. Lorsqu'il est refroidi très-lentement après avoir été fondu, il se prend en une masse à texture cristalline. Il est inaltérable à l'air et dans l'eau, à la température ordinaire ; il n'est pas attaqué par les acides non oxydants, pourvu qu'ils soient étendus ; l'acide chlorhydrique concentré ne l'attaque que très-lentement, même à l'aide de la chaleur. Il se dissout rapidement dans les acides oxydants. Les dissolutions alcalines sont sans action sur lui. Les sulfures alcalins, le sulfhydrate d'ammoniaque, en dissolutions concentrées ou étendues, n'en dissolvent pas la plus faible proportion. Ce sulfure contient 64,79 pour 100 de nickel.

Dans un certain nombre d'opérations analytiques on cherche à obtenir à l'état de sulfure le nickel qui est contenu dans des minéraux, ou dans des produits d'art, à l'état de sulfo-arséniure ou d'arséniure. On opère généralement de la manière suivante :

On mélange intimement avec du soufre la matière préalablement réduite en poudre très-fine, on la chauffe au rouge, dans un creuset de porcelaine, avec six parties de persulfure de potassium ou de sodium. On maintient les matières en fusion pendant une heure au moins, en prenant les précautions convenables pour que les gaz oxydants ne puissent pas pénétrer dans le creuset. Après refroidissement on traite par l'eau bouillante ; le sulfure de nickel reste seul insoluble[1] : on lave longtemps le sulfure, successivement avec de l'eau chargée de sulfhydrate et avec de l'eau pure.

Le sulfure est en grains d'un brun jaunâtre, inaltérable à l'air

[1] Nous indiquerons plus loin les difficultés qu'on doit surmonter pour enlever au sulfure de nickel la totalité du sulfure d'arsenic. On n'arrive à ce résultat qu'à la suite de lavages très-prolongés avec de l'eau chargée de sulfhydrate.

à la température ordinaire, insoluble dans l'eau, dans le sulfhydrate et dans les dissolutions de sulfures alcalins. Il est lentement attaqué par l'acide sulfurique étendu, et par l'acide chlorhydrique de force moyenne ; l'acide chlorhydrique concentré le dissout avec rapidité.

Le sulfure ainsi obtenu présente donc une grande analogie avec celui dont nous avons parlé d'abord, et qui est produit par l'action de l'hydrogène sulfuré sur l'oxyde à une température élevée ; il est attaqué plus facilement par les acides, et cela provient évidemment de ce que, dans la fusion au creuset de porcelaine, on ne peut pas chauffer jusqu'au rouge vif.

Le sulfure de nickel, obtenu par fusion avec les persulfures alcalins, ne possède pas toujours les propriétés que nous venons d'indiquer.

Ainsi, lorsque la fusion n'est pas suffisamment prolongée, ou bien lorsqu'elle est faite à une température trop basse, on obtient un sulfure qui possède une partie des propriétés du sulfure préparé par voie humide. Il est partiellement soluble dans le sulfhydrate et dans les sulfures alcalins, et colore les liqueurs en brun. Lorsqu'on traite par l'eau et par le sulfhydrate la matière fondue au creuset de porcelaine, on obtient des liqueurs brunes et troubles, qui renferment une proportion plus ou moins grande de sulfure de nickel.

Lorsqu'on fait l'opération sur une quantité très-faible, par exemple sur quelques centigrammes de nickel, on arrive assez aisément à dissoudre la totalité du sulfure métallique ; mais lorsque la quantité de nickel est un peu notable, il est généralement impossible de dissoudre tout le sulfure. L'opération est alors manquée, puisqu'on ne peut ni dissoudre tout le sulfure, ni le laisser entièrement insoluble.

La sulfuration du nickel, par fusion avec du soufre et avec les persulfures alcalins, est une opération très-délicate : on n'arrive que par une très-longue habitude à surmonter les principales difficultés que présente cette fusion. Ces difficultés sont relatives à la conduite du feu : il faut chauffer fort et longtemps pour que le sulfure de nickel soit rendu nettement insoluble dans le sulfhydrate et dans les sulfures alcalins ; et il faut éviter en même temps que la couverte du creuset de porcelaine soit attaquée par les réactifs alcalins, ce qui oblige à ne pas atteindre la

chaleur rouge, et à ne pas prolonger la fusion au delà d'une heure.

Sulfure préparé par voie humide. — Dans les opérations analytiques, on produit le sulfure de nickel en versant du sulfhydrate d'ammoniaque dans une dissolution neutre ou ammoniacale de nickel, ou bien en faisant agir l'hydrogène sulfuré sur une liqueur acétique très-étendue, très-faiblement acide.

Le sulfure obtenu est noir, un peu gélatineux, analogue pour son aspect au sulfure de cobalt obtenu dans les mêmes circonstances. Il est insoluble dans l'eau et dans l'acide acétique très-faible ; il se dissout dans l'acide chlorhydrique, avec dégagement d'hydrogène sulfuré ; la dissolution se fait avec lenteur, elle est difficilement complète lorsqu'on opère à froid avec de l'acide très-étendu ; à l'aide d'une douce chaleur l'acide, même assez étendu, dissout assez rapidement le sulfure de nickel. Le sulfure est attaqué très-rapidement par tous les acides oxydants ; le métal se dissout en totalité, mais il est très-difficile de faire passer la totalité du soufre à l'état d'acide sulfurique.

Le sulfure de nickel, ainsi obtenu par voie humide, est notablement soluble dans le sulfhydrate d'ammoniaque, et dans les dissolutions de sulfures alcalins ; il colore les liqueurs en brun. La coloration est à peine appréciable lorsque le nickel est en quantité très-faible ; la coloration est au contraire très-intense, les liqueurs sont *troubles*, et le sulfure métallique est dissous seulement en partie, lorsque le nickel est en quantité un peu forte.

Par exposition prolongée au contact de l'air les sulfures alcalins et le sulfhydrate sont lentement décomposés, et le sulfure de nickel dissous se dépose peu à peu ; il reste cependant du nickel dans les dissolutions, tant que les sulfures alcalins ne sont pas entièrement transformés par l'action de l'oxygène de l'air.

Lorsqu'on décompose les sulfures alcalins par un acide non oxydant, très-étendu, on détermine la précipitation totale du nickel à l'état de sulfure noir ; l'acide chlorhydrique est ordinairement employé pour cette précipitation, il ne redissout pas la plus faible trace de nickel lorsqu'on prend les précautions convenables. Il faut éviter d'employer un excès acide, il faut surtout ne pas chasser par la chaleur l'hydrogène sulfuré qui est dissous dans la liqueur faiblement acidulée. La présence de l'hydrogène sulfuré en excès préserve le sulfure de nickel de l'action que

pourrait exercer sur lui la faible quantité d'acide chlorhydrique libre contenu dans la liqueur.

La solubilité du sulfure de nickel dans les sulfures alcalins et dans le sulfhydrate présente de grandes variations ; elle est quelquefois très-faible, mais rarement négligeable. Citons quelques exemples de ces variations, en considérant seulement le sulfhydrate d'ammoniaque, qui est employé bien plus fréquemment que les sulfures alcalins.

Lorsqu'on verse le sulfhydrate en excès dans une dissolution ammoniacale de nickel, on obtient une liqueur fortement colorée, trouble, contenant une proportion assez forte de sulfure métallique, partie en dissolution, partie en suspension ; cette liqueur passe trouble et colorée à travers les filtres. Si, au contraire, on verse du sulfhydrate sur du sulfure de nickel récemment précipité, encore humide, le réactif ne dissout qu'une proportion notablement plus faible du sulfure métallique ; la liqueur est *claire* et colorée en brun plus ou moins foncé.

Lorsqu'on fait agir le sulfhydrate sur une dissolution ammoniacale de nickel contenant du zinc, du cuivre, du cobalt, on obtient encore une liqueur trouble et colorée en brun ; mais cette liqueur ne contient pas à beaucoup près autant de nickel que dans le cas où la dissolution ammoniacale ne renferme pas d'autre métal que le nickel.

De même aussi, lorsqu'on a précipité par l'hydrogène sulfuré, par exemple dans une liqueur acidulée par l'acide acétique, des sulfures de nickel, de cuivre, de cobalt, etc. ; lorsque, après avoir lavé ces sulfures, on les met en contact avec le sulfhydrate, le réactif ne dissout relativement que très-peu de sulfure de nickel. Cependant, même dans ce cas le plus défavorable à la solubilité du sulfure dans le sulfhydrate, le réactif se colore en brun d'une manière très-appréciable, toutes les fois que le nickel est en quantité un peu notable.

On fait souvent agir l'hydrogène sulfuré sur des liqueurs acides contenant du nickel ; nous devons distinguer ici deux circonstances bien différentes : 1° la liqueur contient de l'acide chlorhydrique ; 2° elle renferme l'acide acétique comme seul acide.

Dans une liqueur chlorhydrique fortement acide, l'hydrogène sulfuré ne produit pas de précipité, alors même que la liqueur renferme du cuivre, lequel est entièrement précipité à l'état de **Liqueur chlorhydrique.**

sulfure. Lorsque la dissolution est neutre, ou peu acide, il se forme une certaine quantité de sulfure de nickel; mais la précipitation n'est jamais complète. Le sulfure ainsi produit, reçu sur un filtre après avoir été lavé longtemps par décantations, ne s'altère pas sensiblement au contact de l'air.

Il est très-altérable, au contraire, lorsqu'il est exposé au contact de l'air, sans avoir été complétement débarrassé par des décantations de l'acide libre, dont il est imprégné au moment de sa précipitation.

Liqueur acétique. La formation du sulfure de nickel par l'action de l'hydrogène sulfuré a lieu bien plus aisément dans les dissolutions qui renferment seulement de l'acide acétique, et dans les liqueurs qui contiennent différents acides entièrement saturés par l'ammoniaque, une certaine proportion d'acétate d'ammoniaque, et de l'acide acétique libre.

La précipitation du nickel à l'état de sulfure est complète lorsque les liqueurs sont étendues, et simplement acidulées par l'acide acétique; la précipitation est seulement partielle lorsque l'acide acétique libre est en proportion un peu forte, ou bien lorsque l'ammoniaque n'est pas en quantité suffisante pour saturer tous les acides plus énergiques que l'acide acétique.

La formation du sulfure de nickel se fait absolument comme celle du sulfure de cobalt, mais avec un peu plus de facilité. La précipitation complète exige un grand excès d'hydrogène sulfuré; elle a lieu très-lentement, et le sulfure adhère presque toujours en partie aux parois des vases. Il n'est pas toujours possible d'empêcher cette adhérence en agitant fréquemment pendant l'action de l'hydrogène sulfuré.

Le sulfure s'altère assez rapidement au contact de l'air lorsqu'on le reçoit sur un filtre sans avoir l'attention de le laver rapidement avec de l'eau chargée d'hydrogène sulfuré, ou bien de le laver préalablement et à plusieurs reprises par décantation.

Le sulfure de nickel, obtenu par l'action de l'hydrogène sulfuré, est toujours mélangé de soufre libre; on ne peut l'utiliser pour la détermination du nickel qu'après l'avoir chauffé jusqu'au rouge, dans un creuset de porcelaine, à l'abri du contact de l'air. Après cette calcination, le sulfure répond exactement à la formule $\dot{N}i\dot{S}$.

Chlorure. Le nickel forme avec le chlore un seul composé qui correspond au protoxyde; sa composition est représentée par la formule $\dot{N}i\dot{C}l$.

Le chlorure préparé par voie sèche est volatil ; les vapeurs donnent, par un refroidissement convenable, des paillettes nacrées d'un très-beau jaune ; il ne paraît pas fusible sous la pression ordinaire. La dissolution qu'on obtient en traitant un oxyde de nickel par l'acide chlorhydrique est verte, et paraît contenir le nickel à l'état de protochlorure. On ne produit pas de sesquichlorure stable, même à la température ordinaire, en traitant le sesquioxyde hydraté par l'acide chlorhydrique, ou bien en faisant agir le chlore sur la dissolution, neutre et très-étendue, de perchlorure.

La dissolution verte donne par évaporation lente des cristaux verts de chlorhydrate de protoxyde de nickel ; les cristaux sont notablement solubles dans l'alcool ; chauffés un peu au-dessus de 100 degrés, ils perdent au contraire une certaine quantité d'eau et d'acide chlorhydrique. De même aussi, lorsqu'on évapore à sec la dissolution de chlorure de nickel, et lorsqu'on chauffe à 100 degrés le résidu de l'évaporation, on détermine la décomposition partielle du chlorure ; le résidu desséché n'est pas entièrement soluble dans l'eau.

Il y a toujours entraînement partiel du chlorure de nickel pendant l'évaporation de la liqueur ; la perte du nickel est d'autant plus forte, que l'évaporation est conduite plus rapidement et que la liqueur renferme une proportion plus grande d'acide libre.

Le nickel forme des alliages avec un grand nombre de métaux ; il a beaucoup d'affinité pour le cuivre, l'antimoine, le fer, le zinc, etc. Les alliages employés dans les arts sont ceux qui contiennent du nickel, du zinc et du cuivre ; nous les examinerons dans les chapitres suivants. Alliages.

§ 1. — Combinaisons du nickel avec l'oxygène.

Le nickel forme avec l'oxygène plusieurs composés ; les deux plus importants, nous pouvons ajouter les seuls dont l'existence soit bien constatée, sont le protoxyde NiO, et le sesquioxyde Ni^2O^3. Tous les deux sont facilement réductibles, à l'aide de la chaleur, par l'hydrogène, par le charbon, par l'oxyde de carbone, etc.

Le protoxyde est une base assez énergique, et forme des sels qui présentent la plus grande analogie avec ceux du protoxyde

de cobalt. Le sesquioxyde ne se combine pas avec les acides, ou du moins ne forme avec eux aucun composé un peu stable.

PROTOXYDE DE NICKEL. NiO.

Le protoxyde de nickel est d'un vert plus ou moins foncé, suivant le mode de préparation.

Chauffé progressivement au contact de l'air, il devient d'abord presque noir, en se transformant en partie en peroxyde ; il devient de nouveau d'un beau vert lorsque la chaleur est élevée jusqu'au rouge vif; il conserve cette couleur après refroidissement. Il a par conséquent beaucoup moins de tendance que le protoxyde de cobalt à se suroxyder.

Il est insoluble dans l'eau et dans les liqueurs alcalines ; il se dissout lentement et en faible proportion dans l'ammoniaque ; il décompose les sels ammoniacaux à la température de l'ébullition. Les acides minéraux un peu énergiques dissolvent l'oxyde de nickel anhydre, lentement lorsqu'ils sont étendus, rapidement lorsqu'ils sont concentrés ; plusieurs acides organiques agissent assez rapidement sur le protoxyde de nickel, surtout à l'aide de la chaleur.

L'oxyde de nickel forme avec l'eau un hydrate, qui contient 1 équivalent d'eau pour 1 équivalent d'oxyde ; il est d'un vert assez beau, très-gélatineux et volumineux au moment où il vient d'être produit. Il se contracte beaucoup par dessiccation, et se divise, comme le peroxyde de fer hydraté, en petits fragments irréguliers d'une assez grande dureté. Il n'absorbe pas l'oxygène de l'air ; la couleur de l'hydrate desséché est seulement un peu plus foncée que celle de l'hydrate encore humide. Il se dissout avec la plus grande facilité dans presque tous les acides minéraux ou organiques.

L'hydrate de protoxyde de nickel, mis en suspension dans l'eau et soumis à l'action du chlore, se comporte comme le protoxyde de cobalt hydraté ; il devient noir en passant partiellement à l'état de sesquioxyde hydraté, en même temps qu'une portion du métal se dissout à l'état de chlorure, d'hypochlorite ou de chlorate. En présence des alcalis libres, le chlore fait passer rapidement et complétement le protoxyde de nickel à l'état de sesquioxyde.

Le protoxyde de nickel hydraté paraît avoir beaucoup d'affinité pour un certain nombre d'oxydes, notamment pour les alcalis, pour la chaux, pour la baryte, pour la strontiane, pour la magnésie, pour l'alumine ; il en a au contraire très-peu pour le peroxyde de fer.

On obtient ordinairement l'hydrate en versant une dissolution alcaline dans une liqueur acide, ou ammoniacale, contenant le protoxyde de nickel. Lorsqu'on opère sur une liqueur acide, on obtient l'hydrate à peu près pur en employant la quantité d'alcali presque strictement nécessaire pour saturer les acides. Au contraire, dans une liqueur ammoniacale, il est indispensable de faire agir un assez grand excès d'alcali, surtout lorsqu'on opère à froid ; l'hydrate obtenu a une couleur très-pâle, et retient une assez forte proportion d'alcali en combinaison, même après des lavages très-prolongés, alors même qu'on recommence les lavages après avoir desséché l'hydrate impur, et après l'avoir pulvérisé.

Lorsqu'on précipite l'oxyde de nickel par la potasse dans une liqueur acide, qui renferme de l'alumine ou de l'oxyde de zinc, l'hydrate de nickel retient une proportion souvent très-grande, toujours très-notable, de ces deux oxydes.

L'hydrate de protoxyde de nickel se dissout très-aisément dans l'ammoniaque et dans les sels ammoniacaux ; cependant, lorsqu'on fait agir l'ammoniaque sur une liqueur acide qui renferme de l'alumine et de l'oxyde de nickel, l'alumine précipitée entraîne en combinaison une proportion très-notable d'oxyde de nickel.

L'hydrate, chauffé progressivement jusqu'au rouge dans une atmosphère oxydante, par exemple sous le moufle, perd entièrement son eau de combinaison ; mais l'oxyde obtenu est presque noir, il contient plus d'oxygène que le protoxyde ; il faut chauffer jusqu'au rouge très-vif pour obtenir l'oxyde anhydre et vert. On arrive plus aisément au protoxyde anhydre, par la calcination de l'hydrate, en opérant dans un creuset fermé et dans un four de calcination. Il faut également éviter les gaz réductifs, car le protoxyde est très-facilement réduit ; lorsque les charbons sont un peu tassés dans le four, on trouve presque toujours dans le creuset, au-dessus du protoxyde vert, une couche plus ou moins épaisse de nickel métallique.

Le protoxyde de nickel contient :

Nickel	78,69
Oxygène	21,31
	100,00

L'hydrate NiO+HO renferme :

Protoxyde de nickel	80,66
Eau	19,34
	100,00

SELS DE PROTOXYDE DE NICKEL.

L'oxyde de nickel est une base un peu moins énergique que l'oxyde de cobalt ; il a, comme lui, une tendance assez grande à former des sels doubles avec les sels alcalins, et surtout avec les sels ammoniacaux. Nous insistons principalement sur les caractères des sels simples, et sur ceux des dissolutions ammoniacales.

Sels simples. — Le protoxyde de nickel ne forme qu'un petit nombre de sels insolubles dans l'eau ; tous les composés insolubles ou peu solubles se dissolvent assez facilement dans les acides étendus, dans l'ammoniaque, dans les sels ammoniacaux, et même dans quelques dissolutions de sels alcalins.

Les sels simples solubles donnent des liqueurs vertes, et celles-ci laissent déposer des cristaux hydratés, d'une très-belle couleur verte, par une évaporation convenablement ménagée. Les sels anhydres sont d'un jaune plus ou moins foncé. Considérons d'abord quelques-uns des sels insolubles.

Carbonates. — Lorsqu'on verse une dissolution un peu étendue de carbonate de potasse ou de soude dans une liqueur neutre, ou faiblement acide, contenant de l'azotate ou du chlorure de nickel, il se forme un précipité très-volumineux, très-gélatineux, dont la couleur est très-variable avec l'excès de réactif employé et avec le degré de concentration des liqueurs.

Le précipité est d'un vert d'autant plus foncé, que l'excès du carbonate alcalin est plus faible : il contient le protoxyde de nickel combiné avec l'acide carbonique et avec l'eau, dans des proportions qui n'ont pas été rigoureusement déterminées. Le précipité retient une certaine quantité de carbonate alcalin, même après des lavages très-prolongés ; et il est probable que la cou-

leur plus ou moins pâle du carbonate de nickel doit provenir du carbonate alcalin qui lui est combiné, et dont la proportion est variable avec les conditions de l'expérience.

L'hydrocarbonate se contracte beaucoup par dessiccation, et sa couleur devient plus foncée. Lorsqu'il est encore humide, il se dissout très-notablement dans les dissolutions de carbonates alcalins ; il ne se sépare que partiellement de ces dissolutions lorsqu'on les soumet à une ébullition prolongée. Il est impossible d'employer, dans les analyses, les carbonates alcalins pour la précipitation du nickel : on n'arrive pas à rendre l'oxyde de nickel entièrement insoluble, même en évaporant à sec et en traitant par l'eau le résidu desséché. La proportion de nickel qui passe en dissolution est d'autant plus forte, qu'on a employé un plus grand excès de réactif.

En versant le carbonate alcalin goutte à goutte dans un sel de nickel, on peut arriver, bien que très-difficilement, à ne laisser qu'une trace de nickel dans la dissolution.

Le carbonate de nickel ne forme pas avec le carbonate de chaux de composé insoluble, analogue à celui que nous avons signalé pour le carbonate de cobalt : du moins, lorsqu'on fait agir le carbonate d'ammoniaque en excès sur une liqueur qui renferme de l'oxyde de nickel et de la chaux, on obtient un précipité de carbonate de chaux, à très-peu près pur, très-légèrement verdâtre et donnant par calcination de la chaux presque blanche.

La petite quantité de nickel que retient le carbonate de chaux ne peut pas être considérée comme une preuve suffisante de la combinaison des deux carbonates. Peut-être obtiendrait-on cette combinaison en employant le carbonate de potasse ou le carbonate de soude, au lieu du carbonate d'ammoniaque ; mais alors la formation de ce composé ne pourrait pas être utilisée dans les analyses.

Le carbonate de nickel se dissout aisément dans les acides les plus faibles : il est soluble, même après dessiccation, dans l'ammoniaque, dans le carbonate d'ammoniaque et dans presque tous les sels ammoniacaux. La dissolution dans l'ammoniaque, traitée par l'acide carbonique, laisse déposer au bout de quelque temps des petits cristaux d'un vert pâle, qui contiennent le carbonate de nickel combiné avec le carbonate d'ammoniaque. Ce composé est insoluble dans l'eau et soluble dans l'ammoniaque.

Oxalate. — On peut obtenir aisément l'oxalate de nickel par double décomposition; il est peu gélatineux, même au moment où il vient de se former; il est d'un bleu verdâtre; cette couleur change très-peu par dessiccation. L'oxalate de nickel est insoluble dans l'eau, presque insoluble dans l'acide oxalique étendu : il se dissout en petite quantité dans les oxalates alcalins. Il est très-soluble dans l'acide azotique, dans l'acide chlorhydrique, dans l'ammoniaque.

La dissolution ammoniacale est d'un bleu violacé : lorsqu'elle est exposée à l'air pendant un temps assez long pour que l'ammoniaque libre soit expulsée, il se forme un précipité cristallin, d'un bleu clair, d'oxalate double de nickel et d'ammoniaque : ce sel double est insoluble dans l'eau et dans les sels ammoniacaux. On obtient la précipitation complète du nickel par simple exposition à l'air de la dissolution ammoniacale, pourvu que la liqueur renferme une quantité d'acide oxalique suffisante pour la formation de l'oxalate double.

On a cherché à utiliser cette réaction pour la séparation du cobalt et du nickel : l'oxalate double de cobalt et d'ammoniaque, dissous par l'ammoniaque, ne se dépose pas à la suite d'une longue exposition à l'air de la liqueur ammoniacale, pourvu que cette liqueur soit très-étendue; ce composé est, en effet, très-notablement soluble dans l'eau.

Phosphate. — Lorsqu'on verse du phosphate de soude dans une dissolution neutre de nickel, on obtient un précipité très-volumineux, très-gélatineux, coloré en vert très-pâle, de phosphate de nickel hydraté. Il est très-difficile d'enlever à ce précipité, par des lavages prolongés, la totalité des sels solubles dont il est imprégné.

La composition du phosphate est probablement un peu variable avec le degré de concentration des liqueurs, et avec les proportions des deux sels mis en présence; du moins la couleur verte du précipité est plus ou moins foncée, suivant les conditions dans lesquelles on opère. Nous ferons observer que le phosphate de nickel n'est pas employé dans les arts, comme le sel correspondant du cobalt; on n'a pas eu un intérêt aussi évident à étudier sa composition.

Il est aisément soluble dans les acides étendus; l'acide acétique lui-même le dissout avec assez de facilité; il est soluble

dans l'ammoniaque; la dissolution est colorée en bleu violacé. Il est probable que l'oxyde de nickel forme, comme la magnésie, un phosphate double ammoniacal; mais ce composé n'est pas insoluble dans l'ammoniaque et dans les sels ammoniacaux.

Le phosphate de nickel paraît former des combinaisons avec un certain nombre de phosphates métalliques; elles ont été fort peu étudiées, et le seul fait qu'il soit important de signaler à leur sujet est le suivant :

Lorsqu'on verse de l'ammoniaque en excès dans une liqueur acide, azotique ou chlorhydrique, contenant de l'acide phosphorique, des oxydes de nickel et de fer, il se forme un précipité très-gélatineux et volumineux; sa couleur et sa composition varient beaucoup avec les proportions dans lesquelles l'acide phosphorique et les deux oxydes métalliques se trouvent dans la liqueur proposée.

Lorsque l'oxyde de fer est en très-grand excès relativement à l'acide phosphorique, le précipité est d'un brun foncé; il contient la totalité de l'oxyde de fer et de l'acide phosphorique; il ne renferme qu'une très-petite quantité d'oxyde de nickel, et on peut dissoudre à peu près complétement cet oxyde en lavant le précipité par décantations avec de l'eau chargée d'ammoniaque.

Si, au contraire, la proportion de l'acide phosphorique est dominante, le précipité produit par l'ammoniaque est d'un brun verdâtre; il contient une proportion très-notable d'oxyde de nickel; on ne peut pas dissoudre cet oxyde en lavant le précipité avec de l'ammoniaque. L'oxyde de nickel doit être à l'état de phosphate double de fer et de nickel. La liqueur ammoniacale contient une partie de l'acide phosphorique, de l'oxyde de nickel et de l'oxyde de fer.

Dans des conditions analogues, l'oxyde de cobalt se comporte comme l'oxyde de nickel.

Arséniate. — L'arséniate, produit par l'action de l'arséniate de soude sur une dissolution neutre de nickel, est volumineux, gélatineux, d'un vert clair. Il est insoluble dans l'eau, très-peu soluble dans l'acide acétique faible; il se dissout facilement dans l'acide acétique un peu concentré, dans les acides minéraux, dans l'ammoniaque, dans plusieurs sels ammoniacaux.

Il paraît former avec plusieurs arséniates métalliques, notamment avec l'arséniate de peroxyde de fer, des composés très-peu

solubles dans l'ammoniaque. Ainsi, lorsqu'on verse de l'ammoniaque en excès dans une liqueur acide, qui renferme du peroxyde de fer, de l'oxyde de nickel et de l'acide arsénique, en proportion un peu forte relativement à l'oxyde de fer, on obtient un précipité très-gélatineux, d'un brun verdâtre, qui contient une quantité très-notable d'oxyde de nickel. La liqueur ammoniacale retient la majeure partie de l'oxyde de nickel, une portion de l'acide arsénique, et de plus une fraction très-appréciable de l'oxyde de fer. Il faut que le peroxyde de fer soit en grand excès relativement à l'acide arsénique pour que l'ammoniaque précipite complétement cet acide et l'oxyde de fer. Dans ce cas, le précipité ne contient que très-peu d'oxyde de nickel, on peut même dissoudre à très-peu près la totalité de cet oxyde en lavant longtemps le précipité avec de l'ammoniaque.

Caractères généraux. — Nous exposerons les caractères généraux des sels solubles de nickel, en prenant pour exemple la dissolution à peu près neutre de l'oxyde de nickel dans l'acide chlorhydrique ou dans l'eau régale.

La potasse et la soude produisent des précipités gélatineux, d'un vert plus ou moins foncé, suivant le degré de concentration des liqueurs. L'oxyde de nickel hydraté, ainsi obtenu, est insoluble dans un excès de réactifs. Lavé longtemps à l'eau bouillante, il retient encore une proportion très-appréciable d'alcalis et de sels alcalins. On n'obtient l'oxyde hydraté bien exempt d'alcalis qu'en recommençant les lavages à l'eau bouillante, après dessication à 100 degrés et pulvérisation de l'hydrate impur. Dans ces lavages prolongés, la couleur de l'oxyde de nickel hydraté devient d'un vert plus foncé, sans que, cependant, on puisse attribuer le changement de teinte à la peroxydation partielle du protoxyde de nickel.

Les carbonates neutres alcalins produisent des précipités d'un vert pâle, d'hydrocarbonate de nickel, tenant en combinaison une certaine proportion de carbonates alcalins. La liqueur contient une quantité très-notable de nickel toutes les fois que les réactifs sont employés en excès. En portant les liqueurs à l'ébullition, on détermine la précipitation d'une partie seulement de l'oxyde de nickel dissous.

Les précipités d'hydrocarbonate ne changent pas de couleur

au contact de l'air ; ils deviennent d'une teinte verte un peu plus foncée lorsqu'on les lave pendant longtemps avec de l'eau bouillante. Ces lavages prolongés ne dissolvent qu'une partie des carbonates alcalins entraînés au moment de la précipitation.

L'ammoniaque, versée progressivement dans la liqueur peu acide, produit d'abord un précipité verdâtre, qui se dissout rapidement dans l'ammoniaque en excès ; il ne se forme aucun précipité lorsque la dissolution contient une proportion suffisante d'acide libre. La liqueur ammoniacale est colorée en bleu légèrement violacé ; l'intensité de la coloration augmente très-notablement, mais avec lenteur, au contact de l'air.

Lorsqu'on opère sur une quantité très-faible d'oxyde de nickel, la liqueur ammoniacale est d'abord presque incolore, elle ne devient légèrement bleue qu'après plusieurs heures.

Dans une liqueur sulfurique concentrée, peu acide, par exemple dans la dissolution du sulfate de nickel cristallisé, l'ammoniaque en excès donne une liqueur très-foncée ; sa couleur est le brun verdâtre lorsque le liquide est observé en couche mince ; sa couleur est le rouge intense lorsque le liquide a une épaisseur assez grande. La liqueur ammoniacale étendue d'eau est d'un rose un peu violacé.

Ces colorations anormales se présentent toutes les fois que la dissolution acide de nickel contient de l'acide sulfurique, alors même que la liqueur renferme une forte proportion d'acide azotique ou d'acide chlorhydrique. La teinte rouge que prennent les liqueurs ammoniacales est plus ou moins sensible, suivant la proportion de l'acide sulfurique. Dans l'analyse des minéraux du nickel qui contiennent du soufre, on obtient fréquemment des liqueurs acides renfermant de l'acide sulfurique : la coloration rouge, qu'on observe assez souvent dans les liqueurs rendues ammoniacales, ne doit pas être considérée comme une preuve de la présence du cobalt.

Le carbonate d'ammoniaque produit d'abord un précipité d'un vert pâle, d'hydrocarbonate de nickel ; le précipité se dissout rapidement dans un excès de réactif ; la dissolution est colorée en bleu. Par évaporation lente, cette dissolution laisse déposer des petits cristaux verts, qui paraissent être une combinaison des deux carbonates de nickel et d'ammoniaque ; ces cristaux se dissolvent très-rapidement dans l'ammoniaque.

Le phosphate et l'arséniate de soude ne produisent aucun précipité dans la dissolution acide ; dans une liqueur neutre ils donnent des précipités d'un vert très-pâle, de phosphate ou d'arséniate de nickel. Ces précipités se dissolvent avec facilité dans l'ammoniaque, dans l'acide azotique, dans l'acide chlorhydrique, etc.

L'acide oxalique agit lentement sur les dissolutions neutres de nickel ; il produit un précipité cristallin, vert, d'oxalate de nickel ; la précipitation n'est pas complète, car la formation de l'oxalate met en liberté une certaine quantité d'acide azotique ou chlorhydrique.

Les oxalates de potasse, de soude, d'ammoniaque, ne produisent pas non plus la précipitation complète du nickel, car l'oxalate métallique forme des composés solubles avec les oxalates alcalins.

Les précipités produits par l'acide oxalique et par les oxalates se dissolvent aisément dans l'ammoniaque ; la liqueur ammoniacale est colorée en bleu violacé ; elle laisse déposer, par évaporation lente, des cristaux aiguillés, d'un bleu verdâtre, d'oxalate double de nickel et d'ammoniaque.

L'hydrogène sulfuré ne trouble pas la dissolution chlorhydrique du nickel, lorsqu'elle est fortement acide ; la liqueur devient louche au bout de quelque temps, mais cela provient de l'action de l'air sur l'hydrogène sulfuré. Dans une liqueur peu acide et très-étendue, l'hydrogène sulfuré produit un précipité noir de sulfure de nickel ; la précipitation n'est pas complète. Lorsqu'on fait agir le réactif sur une liqueur contenant de l'acide acétique, comme seul acide libre, on obtient encore un précipité noir de sulfure de nickel ; nous avons exposé précédemment dans quelles circonstances la précipitation peut être complète.

Le sulfhydrate d'ammoniaque, versé dans la dissolution neutre, ou bien dans une liqueur ammoniacale, produit un précipité noir de sulfure de nickel ; la liqueur est colorée en brun plus ou moins foncé ; de plus, elle est trouble, et passe ainsi, colorée et trouble, à travers le papier lorsqu'on cherche à recevoir le sulfure sur un filtre. Si le nickel est en quantité très-faible, on parvient assez facilement à dissoudre dans un excès de sulfhydrate le précipité noir, d'abord produit par le réactif. La liqueur est alors claire, mais colorée en brun. Cette coloration du sulfhy-

drate est un caractère assez sensible; elle permet souvent de constater la présence du nickel dans des liqueurs ammoniacales.

Les prussiates jaune et rouge, versés dans une dissolution chlorhydrique, faiblement acide, produisent des précipités d'un blanc verdâtre et d'un jaune verdâtre, insolubles dans l'acide chlorhydrique étendu. Ces précipités ne sont pas caractéristiques.

Matières organiques. — L'acide acétique, l'acide tartrique, un grand nombre de matières organiques, modifient beaucoup les actions des alcalis, des carbonates alcalins, et même celles du phosphate et de l'arséniate de soude. L'action de l'hydrogène sulfuré, et celle du sulfhydrate d'ammoniaque, sont à peu près indépendantes de la présence des substances organiques dans les dissolutions du nickel.

Chalumeau. — L'oxyde et les sels de nickel présentent, au chalumeau, quelques caractères assez tranchés. Avec la soude, sur le charbon et à la flamme intérieure, l'oxyde est entièrement réduit, le métal reste disséminé en grains très-petits dans la perle alcaline, qu'il colore en gris; la perle est notablement magnétique.

Avec le sel de phosphore, aux deux flammes, sur le charbon comme au bout du fil de platine, l'oxyde de nickel produit des perles bien fondues et transparentes. Elles sont d'un rose clair, ou d'un rose presque violet, tant qu'elles sont chaudes; la couleur devient beaucoup moins apparente à mesure que les perles se refroidissent; elle disparaît même presque complétement lorsque la proportion de l'oxyde de nickel est faible.

Avec le borax on obtient aisément, à la flamme oxydante, des perles bien fondues, colorées en rose un peu violacé tant qu'elles sont chaudes, perdant presque entièrement leur coloration par refroidissement. A la flamme intérieure, il y a d'abord fusion parfaite; mais si l'on prolonge un peu l'action réductrice, une partie du nickel est amenée à l'état métallique, et nage en grains très-petits, d'un gris faiblement métallique, dans la perle encore colorée en rose pâle.

La réduction a lieu plus facilement sur le charbon qu'à l'extrémité du fil de platine; elle a lieu plus facilement encore lorsqu'on

fait agir l'étain métallique sur la perle en fusion ; l'étain réunit alors tout le nickel métallique en un seul petit bouton.

Lorsqu'on opère sur de l'oxyde de nickel qui renferme un peu d'oxyde de cobalt, il est à peu près impossible de distinguer la coloration rosée que l'oxyde de nickel donne au borax et au sel de phosphore ; la coloration due à l'oxyde de cobalt est seule évidente, lors même que cet oxyde est en quantité très-faible.

On peut reconnaître très-aisément la présence d'une proportion très-faible, de simples traces d'oxyde de cobalt, dans l'oxyde de nickel, par la coloration bleue que prennent les perles obtenues au chalumeau avec le borax et avec le sel de phosphore.

Il est, au contraire, très-difficile de constater la présence d'une petite quantité d'oxyde de nickel dans l'oxyde de cobalt ; on peut arriver au résultat en utilisant l'une des actions que nous venons d'exposer, la réduction de l'oxyde de nickel à la flamme intérieure en présence du borax ; l'oxyde de cobalt n'est pas réduit, au moins sur le platine, ou bien, si on chauffe sur le charbon, lorsque le borax est en excès convenable. On opère de la manière suivante :

On commence par produire au bout du fil de platine, et avec le borax, deux ou trois perles contenant assez d'oxyde de cobalt pour être très-fortement colorées et presque opaques.

On les fond ensemble, avec une très-petite quantité de borax, sur le charbon; on chauffe longtemps à la flamme intérieure, afin d'obtenir la réduction à peu près totale de l'oxyde de nickel. On introduit ensuite dans la matière en fusion un petit grain d'or pur, pesant de $0^{g},005$ à $0^{g},006$. On continue de chauffer à la flamme intérieure, en inclinant le charbon de manière que l'or vienne successivement en contact avec toutes les parties de la matière, et puisse ainsi réunir la totalité du nickel métallique, en formant avec lui un alliage fusible. On pulvérise la perle après refroidissement, on aplatit le bouton d'or métallique, et on le chauffe de nouveau avec du borax, au chalumeau, au bout du fil de platine et à la flamme extérieure ; la présence du nickel est mise en évidence par la coloration rose que prend la matière fondue, coloration qui diminue d'intensité, ou disparaît presque par refroidissement.

Ces expériences sont très-délicates : il arrive quelquefois que

l'oxyde de cobalt est partiellement réduit dans la première partie des opérations, lorsque le borax n'est pas en excès suffisant.

Le cobalt se combine avec l'or, tout aussi bien que le nickel; lorsqu'on traite en dernier lieu le bouton métallique par le borax à la flamme extérieure, la coloration très-intense que l'oxyde de cobalt donne au borax empêche de constater la présence du nickel. Dans ce cas, il faut chauffer la dernière perle obtenue, sur le charbon et à la flamme intérieure, avec un nouveau fragment d'or pur, et essayer encore une fois le bouton métallique en le chauffant avec le borax, à la flamme extérieure, et à l'extrémité du fil de platine.

Sels doubles de nickel. — L'oxyde de nickel forme des sels doubles bien définis avec un assez grand nombre de sels alcalins, avec presque tous les sels ammoniacaux. Plusieurs de ces composés sont insolubles dans l'eau; nous avons déjà cité l'oxalate et le carbonate de nickel et d'ammoniaque comme étant insolubles dans l'eau. Tous les sels doubles insolubles ou peu solubles se dissolvent aisément dans l'ammoniaque et dans les acides.

Les caractères généraux des sels doubles solubles diffèrent un peu de ceux des sels simples: la précipitation complète de l'oxyde de nickel par la potasse et par la soude est plus difficile; il faut, pour l'obtenir, employer un excès d'alcali beaucoup plus grand. Lorsqu'on opère sur une dissolution ammoniacale contenant la totalité de l'oxyde de nickel à l'état de sels doubles ammoniacaux, renfermant en outre un grand excès d'ammoniaque libre, il faut employer un excès véritablement énorme de potasse ou de soude, pour précipiter entièrement à froid l'oxyde de nickel. La précipitation complète exige une proportion moins forte d'alcali lorsqu'on chauffe à 100 degrés, jusqu'à l'expulsion totale de l'ammoniaque.

Dans les deux cas, le précipité est d'un vert très-pâle, et contient une proportion assez forte d'alcali. On doit le considérer comme un composé d'oxyde de nickel, d'alcali et d'eau, insoluble seulement en présence d'une liqueur alcaline assez concentrée. Le précipité, lavé longtemps par décantations, à la température de l'ébullition, abandonne lentement à l'eau la majeure partie de l'alcali; il prend progressivement la couleur

verte caractéristique de l'hydrate d'oxyde de nickel. On ne parvient cependant jamais à enlever à l'oxyde métallique la totalité de l'alcali.

Les carbonates alcalins décomposent en général avec difficulté, au moins par voie humide, les sels doubles alcalins ou ammoniacaux ; on ne précipite pas complétement le nickel, soit en employant le carbonate alcalin en quantité strictement suffisante pour décomposer les sels de nickel, soit en faisant agir un grand excès de carbonate alcalin. L'action de ces réactifs est encore plus incomplète lorsque la dissolution des sels doubles contient de l'ammoniaque libre ; dans ce cas, les carbonates de potasse et de soude ne produisent aucun précipité à la température ordinaire.

L'hydrogène sulfuré et le sulfhydrate d'ammoniaque se comportent avec les sels doubles comme avec les sels simples.

Dissolution ammoniacale. — Lorsqu'on traite par l'ammoniaque l'oxyde de nickel hydraté, récemment précipité, ou desséché seulement à 100 degrés, on voit l'oxyde se dissoudre avec plus ou moins de rapidité ; la dissolution est d'un bleu légèrement violacé. Elle est très-stable à la température ordinaire ; à la température de l'ébullition elle laisse déposer en totalité l'oxyde de nickel. La précipitation de l'oxyde n'est complète qu'après l'expulsion totale de l'ammoniaque.

La potasse, employée à froid et en dissolution concentrée, sépare entièrement l'oxyde de nickel de la dissolution ammoniacale ; ainsi que nous l'avons déjà dit, ce précipité est un composé d'oxyde de nickel et de potasse, insoluble dans une liqueur alcaline un peu concentrée, même en présence d'un assez grand excès d'ammoniaque. A la température de 100 degrés les alcalis fixes séparent bien plus facilement l'oxyde de nickel de sa combinaison avec l'ammoniaque.

Les terres alcalines, l'alumine hydratée, et plusieurs oxydes métalliques hydratés, agissent également sur la dissolution de l'oxyde de nickel dans l'ammoniaque, et précipitent l'oxyde en totalité ou en partie. Ces actions ne sont jamais utilisées dans les opérations analytiques ; nous les citons ici afin d'insister encore une fois sur l'affinité très-grande de l'oxyde de nickel pour un certain nombre d'oxydes, et pour constater que cette affinité peut

être, dans des cas particuliers, supérieure à celle de l'oxyde de nickel pour l'ammoniaque.

SESQUIOXYDE DE NICKEL. Ni^2O^3.

Le sesquioxyde de nickel est noir, pulvérulent, insoluble dans l'eau. Il supporte, sans se décomposer, la chaleur rouge; mais, au rouge vif il est ramené en totalité à l'état de protoxyde. Il se dissout lentement dans les acides un peu concentrés, mais il ne forme pas de sels; les dissolutions contiennent la totalité du nickel à l'état de sels de protoxyde.

Le sesquioxyde forme avec l'eau un hydrate, qui renferme 17,80 pour 100 d'eau, et dont la composition peut être représentée par la formule $Ni^2O^3 + 2HO$.

Cet hydrate est noir, presque pulvérulent; il se laisse laver avec facilité; desséché à 100 degrés, il ne perd pas d'eau. Chauffé progressivement au rouge sombre, il abandonne entièrement son eau de combinaison, sans perdre d'oxygène; cependant la calcination de l'hydrate est assez délicate, en ce sens qu'il est difficile d'enlever entièrement l'eau au peroxyde de nickel sans ramener une fraction appréciable du sesquioxyde à l'état de protoxyde.

L'hydrate se dissout assez facilement dans les acides un peu concentrés, minéraux ou organiques ; il y a dégagement d'oxygène, de chlore ou d'acide carbonique, suivant la nature de l'acide. Avec l'acide chlorhydrique un peu concentré, et à froid, on obtient du chlore ; la production de ce gaz paraît démontrer l'existence d'un sesquichlorure de nickel, très-peu stable. Lorsqu'on fait agir l'acide chlorhydrique à une température voisine de 100 degrés, on n'obtient plus de chlore ; il se dégage de l'oxygène. L'ammoniaque étendue est à peu près sans action sur le sesquioxyde hydraté et ne le dissout pas; l'ammoniaque concentrée ramène lentement le sesquioxyde à l'état de protoxyde, qui se dissout; il y a en même temps dégagement de gaz azote.

On obtient fréquemment, dans les analyses, le sesquioxyde hydraté, en mettant le protoxyde hydraté en suspension dans une dissolution de potasse, et en faisant arriver un courant de chlore ; la peroxydation du nickel est très-rapide, surtout à une température voisine de 100 degrés. Lorsqu'elle est terminée, on

voit se dégager de la liqueur, encore alcaline, des bulles très-petites, mais très-nombreuses, d'oxygène. Le dégagement de gaz, provenant de la décomposition du chlorate de potasse au contact du sesquioxyde, continue jusqu'au refroidissement parfait de la liqueur, en diminuant progressivement d'activité.

Le dépôt du sesquioxyde au fond de la fiole est contrarié par ce dégagement de gaz, qui met constamment une partie de l'oxyde en suspension ; il faut souvent attendre pendant plus de vingt-quatre heures avant de commencer les lavages par décantations, qui sont nécessaires pour enlever au sesquioxyde les sels alcalins et l'alcali dont il est imprégné. On peut du reste, en prolongeant suffisamment les lavages, enlever à l'oxyde la totalité de la potasse. Il n'y a donc qu'une très-faible affinité entre le sesquioxyde et les alcalis.

On obtient le sesquioxyde anhydre, soit en calcinant l'hydrate un peu au-dessus du rouge sombre, soit en évaporant à sec une dissolution d'azotate de protoxyde, et en calcinant le résidu au rouge sombre.

Le sesquioxyde anhydre contient :

Nickel	71,12
Oxygène	28,88
	100,00

L'hydrate, $Ni^2O^3 + 2\dot{H}O$, renferme :

Sesquioxyde de nickel	82,20
Eau	17,80
	100,00

§ 2. — Dosage du nickel.

La détermination du nickel est faite dans un grand nombre de cas par des procédés analogues à ceux que nous avons exposés pour le cobalt. Nous passerons un peu rapidement sur ce sujet, et nous insisterons seulement sur les méthodes qui peuvent être employées pour la séparation du cobalt et du nickel.

Oxyde de nickel. — Acide azotique ou chlorhydrique. — On

arrive assez facilement à la détermination du nickel en opérant de la manière suivante :

On verse de la potasse en dissolution un peu concentrée jusqu'à ce que le réactif ne produise plus de précipité ; on fait chauffer pendant plusieurs heures à 100 degrés, afin de donner un peu de cohésion à l'hydrate précipité ; on le lave ensuite à plusieurs reprises par décantation, en faisant chauffer chaque fois pendant plusieurs heures à l'ébullition.

L'oxyde de nickel, séparé par la potasse de ses combinaisons avec les acides, entraîne une proportion très-grande de l'alcali ; il est très-volumineux et gélatineux, et par suite il est imprégné, au moment de sa formation, d'une quantité assez grande de sels alcalins. En prolongeant les lavages à l'eau bouillante, on enlève à l'oxyde métallique à peu près la totalité des sels alcalins, mais seulement une partie de l'alcali combiné. On ne parvient à obtenir l'oxyde de nickel suffisamment pur qu'en recommençant les lavages après dessiccation de l'hydrate, déjà lavé longtemps à l'eau bouillante, et après pulvérisation de la matière desséchée.

Après ce nouveau traitement, on sèche l'oxyde, on le sépare du papier, on brûle ce dernier seul dans une capsule de platine. On chauffe ensuite très-lentement jusqu'au rouge l'oxyde réuni aux cendres du filtre.

La calcination peut être faite, à la rigueur, dans une capsule de platine et sous le moufle ; mais il faut avoir l'attention de recouvrir la capsule d'une feuille de platine et de chauffer très-fortement. Cependant on évite difficilement la peroxydation partielle du protoxyde ; la matière calcinée est presque toujours brune, et n'a pas la couleur verte qui caractérise le protoxyde. On réussit plus aisément en opérant la calcination dans un creuset de platine fermé, placé dans un creuset de terre, et en chauffant dans un fourneau rempli avec des charbons bien espacés. L'oxyde, retiré du creuset après refroidissement, a presque toujours une belle teinte verte ; son poids donne pour le nickel une détermination suffisamment exacte.

Il est toujours facile de conduire le feu de telle manière que les gaz en mouvement dans le fourneau n'exercent pas une action réductrice appréciable sur l'oxyde de nickel. Lorsque la réduction partielle n'a pas été évitée, on s'en aperçoit en retirant l'oxyde du creuset ; la matière présente à la surface une couche plus ou moins

épaisse, d'un gris légèrement métallique. Il est alors inutile de peser l'oxyde, il faut le soumettre, au rouge, à l'action de l'hydrogène pur et sec, afin de ramener la totalité du nickel à l'état métallique ; on pèse le métal après refroidissement dans l'hydrogène.

Modification. — Au lieu de chercher à peser le nickel à l'état de protoxyde, on peut le transformer en sesquioxyde hydraté, recevoir ce dernier sur un filtre pesé d'avance, laver longtemps à l'eau bouillante, sécher à 100 degrés, et peser le sesquioxyde avec le filtre.

On verse dans la liqueur acide un assez grand excès d'une dissolution concentrée de potasse ; on fait chauffer presque à 100 degrés ; on fait arriver un courant un peu rapide de chlore. La transformation du protoxyde en sesquioxyde a lieu très-promptement ; on reconnaît qu'elle est totale, d'abord à la couleur noire de l'oxyde, ensuite au dégagement rapide de bulles d'oxygène. On interrompt à ce moment l'arrivée du chlore ; on étend de beaucoup d'eau, et on attend que l'oxyde soit parfaitement rassemblé ; on décante le liquide, et on lave l'oxyde à plusieurs reprises, par décantation. On fait ensuite passer l'oxyde sur un filtre pesé d'avance, on lave encore à l'eau bouillante, on sèche à 100 degrés, et on pèse. L'augmentation de poids du papier est considérée comme se rapportant au sesquioxyde hydraté ; ce composé renferme 58,46 pour 100 de nickel.

On obtient ainsi un dosage assez exact, car le sesquioxyde peut être débarrassé, par des lavages prolongés, de la totalité de l'alcali et des sels alcalins ; la seule cause d'erreur se trouve dans la différence d'état hygrométrique du papier lors des deux pesées. Cette cause d'erreur a peu d'importance lorsqu'il s'agit de doser une quantité un peu grande de nickel.

Oxyde de nickel et ammoniaque. — Considérons maintenant le cas d'une dissolution ammoniacale contenant l'oxyde de nickel, l'acide azotique ou l'acide chlorhydrique. On peut arriver à doser assez exactement le nickel en suivant la marche que nous venons d'indiquer ; mais les opérations sont bien plus pénibles.

On ne peut précipiter le nickel à l'état de protoxyde qu'en employant un énorme excès de potasse ; le protoxyde retient en combinaison une très-forte proportion d'alcali, qu'on ne parvient que bien difficilement à lui enlever par des lavages prolongés.

Lorsqu'on cherche à précipiter le nickel à l'état de sesquioxyde, il faut d'abord expulser la totalité de l'ammoniaque, en faisant chauffer à 100 degrés la liqueur proposée, après avoir ajouté un grand excès d'alcali.

On réussit plus aisément le dosage en précipitant le nickel à l'état de sulfure, par l'action de l'hydrogène sulfuré sur la liqueur préalablement acidulée par l'acide acétique. L'opération est conduite absolument comme nous l'avons indiqué dans le chapitre précédent pour la précipitation du cobalt. On pèse le sulfure de nickel calciné au rouge vif, et à l'abri du contact de l'air, dans un creuset de porcelaine taré, ou pesé exactement.

Oxyde de nickel. — Alcalis. — Nous supposons que la liqueur proposée, azotique ou chlorhydrique, renferme une proportion très-forte d'alcalis, et qu'il s'agit seulement de doser le nickel. On peut suivre deux méthodes bien différentes : 1° précipiter l'oxyde de nickel par la potasse, et peser le protoxyde calciné, ou le sesquioxyde simplement desséché, en prenant toutes les précautions que nous avons déjà indiquées ; 2° précipiter le nickel à l'état de sulfure, en faisant agir l'hydrogène sulfuré sur une liqueur faiblement acidulée par l'acide acétique.

Ce second mode de précipitation est le seul qui puisse être appliqué dans le cas où il est nécessaire de doser les alcalis ; nous allons décrire brièvement la marche qu'il convient de suivre.

On ajoute à la liqueur proposée une quantité d'ammoniaque assez grande pour saturer les acides libres, et pour redissoudre entièrement l'oxyde de nickel dans le cas où une partie de cet oxyde est précipitée ; on sature ensuite l'ammoniaque par l'acide acétique, et on étend d'eau. La dissolution doit contenir une très-faible proportion d'acide acétique libre. On fait arriver un courant très-rapide d'hydrogène sulfuré, jusqu'à ce que le liquide ait une odeur très-forte ; on bouche alors la fiole, et on laisse le réactif sulfurant agir pendant deux jours au moins. Il faut avoir soin de vérifier de temps en temps si le réactif est encore en excès dans la liqueur, et en faire arriver une nouvelle quantité lorsque l'odeur devient faible.

Le nickel est alors entièrement précipité à l'état de sulfure, mais il adhère en partie aux parois de la fiole. On lave d'abord le sulfure par décantations, puis on fait passer sur un filtre la partie

du sulfure qui n'est pas attachée aux parois ; on achève le lavage du sulfure sur le filtre, en employant de l'eau chargée d'un peu d'hydrogène sulfuré.

On dissout dans l'acide azotique la fraction du sulfure qui est restée collée aux parois de la fiole ; on verse dans la liqueur acide, étendue d'eau, de l'ammoniaque et du sulfhydrate ; on décompose ensuite le sulfhydrate par l'acide chlorhydrique étendu, en évitant tout excès d'acide.

En agissant ainsi, on fait de nouveau passer à l'état de sulfure la fraction du nickel qui n'avait pu être détachée de la fiole. On lave cette seconde fraction du sulfure, par décantations, avec de l'eau chargée d'hydrogène sulfuré. Lorsque le lavage est terminé, c'est-à-dire lorsqu'on pense avoir enlevé au sulfure de nickel les sels ammoniacaux dont il était imprégné, on le fait passer sur le filtre, sur lequel on a reçu déjà l'autre partie du sulfure. On procède ensuite à la pesée du sulfure de nickel, en opérant comme nous l'avons dit pour le sulfure de cobalt. On obtient ainsi pour le nickel un dosage assez exact.

Quant aux alcalis, lorsque leur détermination est nécessaire, on peut les chercher dans la liqueur acétique ; on peut même les doser avec une assez grande approximation, car les seuls acides combinés avec les alcalis et avec l'ammoniaque sont les acides acétique et azotique. Après avoir expulsé l'hydrogène sulfuré par la chaleur, et filtré pour séparer le soufre, on évapore à sec, on calcine doucement le résidu pour décomposer les sels ammoniacaux. Il est ensuite facile de transformer les azotates en oxalates, ceux-ci en carbonates, et enfin de séparer la potasse de la soude, en dissolvant les carbonates dans l'acide chlorhydrique, et en traitant la dissolution par le chlorure de platine et par l'alcool.

Oxyde de nickel. — Terres alcalines. — Alumine. — Oxyde de manganèse. — La séparation de l'oxyde de nickel d'avec les terres alcalines, l'alumine et l'oxyde de manganèse, doit être faite par le procédé que nous venons d'indiquer pour déterminer l'oxyde de nickel en présence des alcalis fixes. On transforme la dissolution proposée, qui contient en général l'acide azotique ou l'acide chlorhydrique, en une liqueur acidulée par l'acide acétique et contenant une proportion un peu forte d'acétate d'ammoniaque.

On précipite ensuite le nickel à l'état de sulfure par l'hydrogène sulfuré, agissant en grand excès et pendant plusieurs jours; on pèse le nickel à l'état de sulfure, calciné au rouge, à l'abri du contact de l'air, dans un creuset de porcelaine taré ou pesé d'avance. On cherche les autres oxydes dans la liqueur acétique.

La détermination des terres alcalines, celle de l'oxyde de manganèse, peuvent être faites avec assez de facilité, car les précipitations ne sont pas notablement influencées par la présence de l'acide acétique. Pour l'alumine seulement, on éprouve quelque difficulté, parce qu'il est impossible de précipiter complètement cette terre par l'ammoniaque dans une liqueur qui renferme un acide organique.

Il faut d'abord expulser l'acide acétique en évaporant la liqueur à siccité et en chauffant doucement le résidu. Il faut ensuite dissoudre le résidu dans l'acide chlorhydrique, précipiter l'alumine par l'ammoniaque et calciner le précipité après l'avoir lavé à l'eau bouillante, et desséché à 100 degrés. Le dosage de l'alumine est certainement peu exact lorsque la dissolution proposée renferme de l'acide chlorhydrique; il y a, en effet, perte appréciable d'alumine pendant l'évaporation à sec de la liqueur acétique; il y a encore perte d'alumine dans la précipitation par l'ammoniaque. Lorsque, au contraire, la dissolution proposée contient seulement l'acide azotique, on obtient assez simplement et très-exactement l'alumine en calcinant jusqu'au rouge très-vif le résidu qui est obtenu par l'évaporation à sec de la liqueur acétique.

Nickel et arsenic. — Oxyde de nickel et acide arsénique. — Dans l'examen des minéraux et des minerais de nickel, on a fréquemment à faire la séparation et les dosages du nickel et de l'arsenic, ou bien celle de l'oxyde métallique et de l'acide arsénique. Les opérations sont, dans tous les cas, très-longues et délicates; les résultats obtenus ont bien rarement une rigueur suffisante.

Nous exposerons ici les trois procédés différents qui peuvent être employés pour la séparation, nous indiquerons dans le paragraphe suivant quel procédé doit être préféré dans chacun des cas particuliers de l'analyse des minéraux, des minerais et des produits d'art.

Premier procédé. — Sulfuration par voie sèche[1]. — On peut séparer approximativement le nickel de l'arsenic, en fondant au creuset de porcelaine le minéral proposé avec une proportion un peu forte de persulfures alcalins, et en traitant, après refroidissement, la matière par l'eau pure, et par l'eau chargée de sulfhydrate. Les deux corps passent à l'état de sulfures pendant la fusion; le sulfure d'arsenic forme des sulfosels alcalins solubles dans l'eau, tandis que le sulfure de nickel, ainsi produit à une température élevée, n'est pas sensiblement soluble dans l'eau et dans le sulfhydrate. Nous décrirons les opérations en supposant que la matière proposée contient seulement de l'arsenic et du nickel.

L'arséniure porphyrisé est introduit dans un grand creuset de porcelaine avec 6 parties de persulfures alcalins, récemment préparés. On chauffe lentement jusqu'à fusion, en maintenant le creuset couvert, et en agitant de temps en temps avec une spatule de porcelaine. On élève la température un peu au-dessus du rouge sombre, au point nécessaire pour que les matières contenues dans le creuset soient en fusion parfaite. Au bout d'une heure environ, on chauffe un peu plus fortement, mais sans dépasser le rouge, et seulement pendant un quart d'heure. On laisse refroidir, on plonge le creuset dans un volume d'eau très-grand; on attend que la liqueur soit devenue claire; on la décante, et on la remplace par une nouvelle quantité d'eau; on lave par de nombreuses décantations le creuset et le sulfure de nickel insoluble.

Ces lavages sont très-longs, parce qu'il est difficile d'enlever au sulfure de nickel les sels alcalins dont il est imprégné; ils ne présentent pas de difficulté spéciale lorsque les matières ont été portées, pendant la fusion, à une température suffisamment élevée.

Lorsqu'on n'a pas chauffé assez fortement, le sulfure de nickel est partiellement soluble dans les liqueurs contenant des sulfures alcalins, on obtient, en traitant par l'eau la matière fondue, un liquide brun et trouble; l'opération est alors manquée; il faut recommencer la fusion, en élevant davantage la température.

Admettons que cette première partie des opérations ait été réussie, c'est-à-dire qu'on ait obtenu du sulfure métallique insolu-

[1] La sulfuration par voie humide est applicable dans certains cas particuliers, lorsque la quantité de nickel est très-petite; nous en citerons quelques exemples dans les chapitres suivants.

ble, et des liqueurs claires dans les décantations successives. On retire le creuset lorsque toutes les matières qu'il contenait ont pu être séparées par l'action de l'eau ; on le lave avec de l'eau légèrement chargée de sulfhydrate ; on lave encore le sulfure de nickel deux ou trois fois par décantation avec de l'eau chargée d'un peu de sulfhydrate ; on reçoit enfin le sulfure sur un filtre, et on le lave pendant quelque temps avec du sulfhydrate très-étendu d'eau.

Avant d'opérer sur le sulfure de nickel et sur les liqueurs qui contiennent le sulfure d'arsenic, il convient d'examiner le creuset de porcelaine qui a servi à la fusion. La couverte est presque toujours partiellement attaquée ; quelquefois même elle est enlevée sur toute son épaisseur ; elle a cédé aux réactifs alcalins une quantité appréciable de silice et d'alumine, qui se trouvent à peu près en totalité avec le sulfure de nickel. Il est, de plus, à peu près impossible de détacher du creuset une croûte de sulfure noir, qui tapisse irrégulièrement les parois.

Il faut dissoudre ce sulfure par l'acide azotique, et laver ensuite le creuset avec de l'eau ; la liqueur acide contient un peu de nickel, d'arsenic, de silice et d'alumine. On conserve cette liqueur : on doit la réunir à celle qui sera obtenue par le traitement du sulfure de nickel, insoluble dans l'eau et dans le sulfhydrate.

Ce sulfure, reçu sur un filtre, retient toujours une proportion très-appréciable de sulfure d'arsenic ; il est accompagné d'une quantité variable de silice et d'alumine, provenant de la couverte du creuset de porcelaine. On le sèche à 100 degrés, on le sépare le mieux possible du papier ; on brûle ce dernier dans une capsule de porcelaine. On traite les cendres et le sulfure par l'acide chlorhydrique, auquel on ajoute de temps en temps quelques gouttes d'acide azotique. On étend d'eau, et on filtre pour séparer le soufre qui n'est pas dissous. On réunit cette liqueur chlorhydrique à celle qui a été obtenue par le traitement du creuset par l'acide azotique. On a dans la liqueur acide la totalité du nickel, un peu d'arsenic, de silice et d'alumine.

On ajoute dans cette liqueur une dissolution de peroxyde de fer dans l'acide azotique ou dans l'acide chlorhydrique, contenant un poids de peroxyde assez considérable pour pouvoir former avec l'acide arsénique un sel très-basique : il suffit en général

de prendre environ 1 gramme de fer dissous dans l'eau régale. On chauffe la liqueur à 40 ou 50 degrés pendant une heure ou deux ; on sature les acides par l'ammoniaque ; l'alumine, la silice, l'oxyde de fer sont entièrement précipités, et ils entraînent la totalité de l'acide arsénique. Ce précipité est lavé pendant quelques heures avec de l'ammoniaque très-étendue ; il est ensuite dissous dans l'acide chlorhydrique. On verse de nouveau de l'ammoniaque dans la liqueur acide, et on recommence les lavages du précipité avec de l'ammoniaque faible.

La dissolution dans l'acide, et la seconde précipitation par l'ammoniaque, sont indispensables pour enlever à l'alumine et à l'oxyde de fer la plus grande partie de l'oxyde de nickel, qui est entraîné dans la première précipitation. Le second précipité retient encore un peu d'oxyde de nickel; dans le cas où la couverte du creuset de porcelaine a été fortement attaquée pendant la fusion avec les persulfures alcalins. En effet, la liqueur acide contient alors une quantité un peu grande d'alumine et de silice, et l'ammoniaque ne sépare que très-incomplétement l'oxyde de nickel de l'alumine.

Le précipité donné par l'ammoniaque est dissous dans l'acide chlorhydrique, et la liqueur acide est traitée par l'hydrogène sulfuré et par l'ammoniaque. Le sulfhydrate, ainsi produit, dissout à peu près la totalité de l'arsenic et la petite quantité de nickel qui n'avait pas été séparé par les deux précipitations successives du peroxyde de fer. Le fer est précipité à l'état de sulfure ; l'alumine et la silice sont également précipitées, et l'alumine ne retient ordinairement que des traces d'acide arsénique.

Cette matière insoluble est lavée par décantations avec du sulfhydrate étendu ; elle est ensuite jetée : on néglige la petite portion d'acide arsénique qu'elle peut retenir. Ici encore la perte d'arsenic dépend exclusivement de la proportion de l'alumine ; on voit donc que, pour l'exactitude de la séparation de l'arsenic et du nickel, aussi bien que pour l'exactitude du dosage de l'arsenic, il est très-important que le creuset de porcelaine ne soit que faiblement attaqué pendant la fusion avec les réactifs alcalins.

Dans cette fusion, on est placé entre les deux écueils que nous avons déjà signalés : si on chauffe trop, le sulfure de nickel ne perd pas sa solubilité dans les sulfures alcalins : si la température est trop élevée, si la fusion est trop prolongée, le creuset

est trop profondément attaqué ; dans les deux cas, il faut recommencer la fusion. Dans le second cas, cependant, on peut continuer les opérations, en se résignant à une faible perte d'arsenic, et en observant que la dernière liqueur sulfhydrate contient un peu de nickel.

D'après ce qui a été dit, on a : une dissolution ammoniacale renfermant à peu près la totalité du nickel, ne contenant plus d'arsenic ; des liqueurs très-étendues, contenant un peu de nickel, et presque tout l'arsenic, dissous dans les sulfures alcalins et dans le sulfhydrate.

Evaluation de l'arsenic. — Les liqueurs sont contenues dans plusieurs grandes fioles : dans chacune d'elles, on décompose lentement les sulfures alcalins et le sulfhydrate par l'acide chlorhydrique très-étendu. Les divers précipités contiennent, en proportions variables, du soufre libre, du sulfure d'arsenic et du sulfure de nickel ; ils sont imprégnés de sels alcalins et de sels ammoniacaux.

On lave d'abord ces précipités séparés, avec de l'eau bouillante et par décantations ; on les réunit ensuite dans une seule fiole, et on continue les lavages. Le sulfure d'arsenic est trop spongieux, son volume est trop grand, pour qu'on puisse lui enlever la totalité des sels alcalins, même en multipliant les décantations. Il faut dissoudre le sulfure (déjà lavé fort longtemps) dans le sulfhydrate d'ammoniaque, et recommencer la précipitation par l'acide chlorhydrique étendu, et les lavages par décantations.

Le sulfure de nickel, étant en quantité très-petite, est entièrement dissous par le sulfhydrate, en même temps que le sulfure d'arsenic : il est de nouveau précipité en totalité par l'acide chlorhydrique, pourvu que cet acide soit employé en excès extrêmement faible et qu'on évite de chauffer la liqueur acide.

Après avoir lavé le nouveau précipité à trois ou quatre reprises, par décantation, on le reçoit sur un filtre pesé d'avance ; on achève le lavage sur le filtre, on sèche à 100 degrés, et on pèse de nouveau. L'augmentation de poids comprend le soufre libre, le soufre combiné à l'arsenic et au nickel, l'arsenic et le nickel. On sépare le plus possible la matière du papier, on pèse la partie qui est séparée ; on obtient ainsi les nombres nécessaires aux calculs,

pour rapporter au précipité total les résultats qui seront obtenus sur la partie qu'on a séparée du papier.

On met cette matière dans une dissolution un peu concentrée de potasse pure, on chauffe à 80 degrés environ, jusqu'à ce que le soufre libre et le sulfure d'arsenic soient entièrement dissous. On fait arriver un courant un peu rapide de chlore, pendant quinze ou vingt minutes. Le soufre et l'arsenic passent à l'état d'acides sulfurique et arsénique, qui se combinent avec l'alcali, tandis que le nickel demeure indissous, à l'état de peroxyde. On attend que cet oxyde soit rassemblé, on décante la liqueur alcaline, et on lave le peroxyde par décantations avec de l'eau bouillante.

L'oxyde métallique est en quantité très-petite, son lavage est donc promptement terminé ; on le reçoit sur un filtre ; on le lave encore pendant quelque temps à l'eau bouillante, mais sans recueillir le liquide ; on sèche à 100 degrés, et on calcine au rouge dans une capsule de porcelaine. On pèse la matière calcinée, et on considère son poids comme se rapportant au protoxyde de nickel. On dissout l'oxyde dans l'acide chlorhydrique ; on sature l'acide par l'ammoniaque, et on réunit la liqueur à celle qui renferme la majeure partie du nickel.

Quant au poids obtenu, il sert seulement à la correction de la détermination de l'arsenic ; on calcule, d'après le poids de l'oxyde, le poids du nickel, qui se trouvait à l'état de sulfure dans le mélange de soufre libre et de sulfure d'arsenic.

Dans les liqueurs alcalines, on doit doser seulement l'acide sulfurique, dans le but d'évaluer l'arsenic par différence. Elles contiennent une quantité d'acide beaucoup trop grande pour qu'on puisse précipiter la totalité de l'acide, et purifier convenablement le sulfate de baryte. Il faut mesurer le volume total des liqueurs, les rendre homogènes par l'agitation, et en prélever une fraction qui ne contienne certainement pas plus de 1 gramme de soufre à l'état d'acide sulfurique. On opère sur cette fraction, et en prenant les précautions que nous avons signalées déjà bien des fois : la précipitation de l'acide sulfurique à l'état de sulfate de baryte, la purification, la calcination et la pesée de ce composé.

D'après le poids obtenu, on calcule le soufre que renfermaient les liqueurs alcalines. On rapporte ensuite les nombres obtenus pour le nickel et pour le soufre au précipité total de soufre, de

sulfure d'arsenic et de sulfure de nickel, qui a été reçu sur le filtre pesé : et on conclut l'arsenic par différence.

L'évaluation de l'arsenic est très-longue et généralement peu exacte : le degré d'approximation qu'il est possible d'atteindre est à peine suffisant pour les minerais et pour les produits d'art ; les causes d'erreur sont trop nombreuses pour que la proportion de l'arsenic, ainsi déterminée, puisse servir à calculer la formule d'un minéral cristallisé.

Dosage du nickel. — Le dosage du nickel peut être fait avec plus d'exactitude.

On acidule par l'acide acétique la liqueur ammoniacale, qui renferme à très-peu près la totalité du métal ; on fait agir l'hydrogène sulfuré en grand excès, et pendant deux jours au moins. On pèse le métal à l'état de sulfure, calciné au rouge à l'abri du contact de l'air. Les opérations ne présentent aucune difficulté spéciale, et si le dosage du nichel n'est pas très-rigoureux, on doit l'attribuer presque exclusivement aux pertes de métal, qui ont été faites dans les opérations si complexes qui conduisent à la séparation du nickel et de l'arsenic.

Second procédé. — Emploi de la vapeur d'eau. — Considérons encore un minerai, ou un produit d'art, contenant seulement de l'arsenic et du nickel.

Il est assez souvent inutile d'évaluer approximativement l'arsenic, et la détermination du nickel présente seule de l'intérêt. Dans ce cas, on doit chercher à faire la séparation de l'arsenic par un procédé moins pénible que celui qui vient d'être exposé. On peut arriver à ce résultat en faisant agir la vapeur d'eau, au rouge sombre, sur l'arséniure de nickel intimement mélangé avec une proportion convenable de pyrite de fer.

On opère sur 2 grammes de l'arséniure proposé, bien porphyrisé, mélangé avec 2 grammes de pyrite de fer. La matière est placée dans deux ou trois nacelles en porcelaine, dans un tube de grès verni à l'intérieur et luté à l'extérieur. Le tube est disposé horizontalement dans un fourneau à réverbère ; à l'une des extrémités on adapte une allonge de verre dont l'orifice est placé sous une cheminée tirant bien ; par l'autre extrémité on fait arriver un courant un peu rapide de vapeur d'eau.

Lorsque l'air a été complétement expulsé du tube, on chauffe

peu à peu jusqu'au rouge sombre; et on continue à chauffer à ce degré, en faisant arriver la vapeur d'eau, jusqu'à ce que la vapeur, sortant par l'allongé, n'ait plus aucune odeur d'hydrogène sulfuré. Il faut ordinairement de trois à quatre heures pour que ce résultat soit atteint. On laisse alors le tube se refroidir, et on en retire les nacelles.

Nous avons exposé dans notre premier volume les réactions qui ont lieu dans cette opération : la vapeur d'eau est décomposée, l'hydrogène se porte sur le soufre et forme de l'hydrogène sulfuré, tandis que l'oxygène, se combinant avec les métaux et avec l'arsenic, forme des oxydes et de l'acide arsénieux. Ce dernier est volatilisé et transformé en grande partie en sulfure au contact de la vapeur d'eau et de l'hydrogène sulfuré. Il ne doit donc rester dans les nacelles que l'oxyde de nickel et l'oxyde magnétique de fer. Il est cependant bien difficile d'expulser la totalité de l'arsenic, il en reste une petite quantité dans les nacelles, probablement à l'état d'arsénites.

On traite les oxydes par l'eau régale ; on étend d'eau lorsque ces oxydes sont dissous, et on verse un grand excès d'ammoniaque ; l'oxyde de fer est entièrement précipité, ainsi que l'acide arsénique ; l'oxyde de nickel se trouve à peu près en totalité dans la liqueur ammoniacale. Le précipité de peroxyde de fer doit être lavé avec de l'ammoniaque très-étendue, puis dissous dans l'acide azotique ; la liqueur acide doit encore être traitée par l'ammoniaque. Le second précipité, lavé avec de l'ammoniaque faible, ne retient plus qu'une trace de nickel.

On réunit toutes les liqueurs ammoniacales, on les acidifie très-faiblement par l'acide acétique, et on précipite le nickel à l'état de sulfure par l'hydrogène sulfuré ; on pèse le sulfure de nickel calciné au rouge à l'abri du contact de l'air.

La détermination du nickel est assez exacte, les opérations ne sont ni très-longues ni très-délicates ; le second procédé doit donc être préféré au premier toutes les fois qu'il est inutile d'évaluer l'arsenic. Nous devons cependant signaler une difficulté d'application, assez grave pour faire manquer les opérations.

Il arrive assez souvent que le tube de grès se fend avant que l'action de la vapeur d'eau soit terminée ; cet effet doit être attribué à la condensation partielle de la vapeur d'eau dans les parties froides du tube ; une petite quantité d'eau liquide est entraînée

par la vapeur jusque vers le milieu du tube ; le contact du liquide avec les parois produit la rupture. L'opération peut être continuée toutes les fois que le lut résiste suffisamment et maintient en place les deux portions du tube.

Troisième procédé. — Oxyde de nickel. — Acide arsénique. — Lorsqu'on attaque par l'acide azotique concentré, ou par l'eau régale azotique, un minerai de nickel contenant de l'arsenic et du soufre, on obtient une dissolution qui renferme, avec de l'oxyde de nickel, de l'acide arsénique et une certaine proportion d'acide sulfurique. Les minerais contenant presque toujours un peu de fer, la liqueur acide renferme une certaine quantité d'oxyde de fer. La détermination exacte du nickel est toujours la partie la plus importante des opérations, mais il est quelquefois nécessaire de doser, au moins approximativement, l'arsenic et le fer.

On peut arriver à des résultats convenables par les opérations très-complexes que nous allons décrire. Prenons la question telle qu'elle se présente dans l'examen des minerais, et décrivons le dosage du nickel et de l'arsenic dans un arséniо-sulfure contenant du fer :

Le minerai est attaqué par l'acide azotique concentré ou par l'eau régale ; dès que les métaux sont dissous, on étend de beaucoup d'eau ; on ajoute de la potasse pure en très-grand excès ; on chauffe à 80 degrés environ ; on fait arriver un courant de chlore un peu rapide jusqu'à ce que l'oxyde de nickel, précipité par la potasse, ait certainement passé en totalité à l'état de sesquioxyde par l'action oxydante du chlore. Les caractères auxquels on reconnaît que la transformation est complète sont, ainsi que nous l'avons déjà dit, l'aspect des oxydes insolubles dans la liqueur alcaline et le dégagement un peu rapide de bulles d'oxygène, formant une écume légère à la surface du liquide.

On ajoute alors à la liqueur une nouvelle quantité d'eau ; on laisse les oxydes se rassembler et on décante la liqueur claire. On lave très-longtemps les oxydes par décantations, d'abord avec une dissolution étendue de potasse, ensuite avec de l'eau. Chaque fois, avant de décanter, il faut porter le liquide à l'ébullition pendant plusieurs heures.

On reçoit enfin les oxydes sur un filtre, on lave encore pendant quelque temps à l'eau bouillante. Ces opérations si longues

ne conduisent cependant qu'à une séparation très-imparfaite de l'acide arsénique d'avec les oxydes de fer et de nickel.

Les liqueurs alcalines, d'un volume considérable, renferment la majeure partie de l'acide arsénique, mais une fraction très-notable de cet acide est retenue par les sesquioxydes. Cette fraction est faible ou forte suivant l'excès d'alcali employé, soit pour la peroxydation du nickel sous l'influence du chlore, soit dans les premiers lavages par décantations; mais elle n'est jamais négligeable.

Traitement des oxydes. — Après avoir séparé les oxydes du filtre, on brûle le papier dans une capsule de porcelaine; on traite les cendres et les oxydes par l'acide chlorhydrique un peu concentré. La liqueur contient la totalité des oxydes de fer et de nickel, une certaine quantité d'arsenic; on peut la traiter de deux manières différentes :

1° Recommencer les opérations précédentes, ajouter de la potasse en excès, faire arriver un peu de chlore dans la liqueur alcaline chauffée à 80 degrés environ, laver longtemps les oxydes par décantations. Ce nouveau traitement enlève aux oxydes métalliques à peu près tout l'acide arsénique;

2° Mettre dans la liqueur acide un poids déterminé de peroxyde de fer, dissous dans l'acide chlorhydrique, saturer l'acide par l'ammoniaque. Le peroxyde de fer entraîne l'acide arsénique, l'oxyde de nickel reste en entier dans la dissolution ammoniacale.

Premier procédé.

Le premier procédé est assez imparfait; l'alcali sépare encore la plus grande partie de l'acide arsénique, mais non pas la totalité de cet acide; les oxydes en retiennent encore une proportion appréciable. Il faut, pour achever la séparation, redissoudre encore les oxydes dans l'acide chlorhydrique et répéter une troisième fois la même série d'opérations.

On obtient ainsi l'acide arsénique dans des liqueurs d'un volume énorme, contenant une quantité considérable de potasse; la détermination de l'arsenic est extrêmement pénible. De plus, on n'est jamais certain d'enlever aux oxydes la totalité de l'acide arsénique, en sorte qu'après avoir séparé l'oxyde de nickel de l'oxyde de fer, il faut encore chercher si le peroxyde de fer ne contient pas une quantité appréciable d'acide arsénique.

Les opérations qu'il convient de faire pour cette recherche

sont précisément celles du second procédé; il n'y a donc pas un avantage évident à répéter plusieurs fois l'action de l'alcali sur les oxydes métalliques, et, même dans le cas où il est inutile de doser l'arsenic, le second procédé nous paraît devoir être préféré.

On ajoute à la dissolution chlorhydrique des deux oxydes une liqueur acide contenant un poids connu de peroxyde de fer; cet oxyde doit être en quantité plus que suffisante pour former un sel très-basique avec l'acide arsénique que peut contenir la dissolution. On sature les acides par l'ammoniaque et on verse dans la liqueur une proportion très-forte de ce réactif. Le peroxyde de fer est entièrement précipité, entraînant l'acide arsénique, et, de plus, un peu d'oxyde de nickel. On lave le précipité par décantations, d'abord avec de l'ammoniaque étendue, ensuite avec de l'eau pure; on le dissout ensuite dans l'acide chlorhydrique, et on recommence la précipitation par l'ammoniaque. Le second précipité contient le peroxyde de fer et l'acide arsénique, il ne retient pas une quantité appréciable d'oxyde de nickel. Second

Pour doser le nickel, on réunit toutes les liqueurs ammoniacales, on les acidifie par l'acide acétique, on fait arriver de l'hydrogène sulfuré en grand excès; on pèse le sulfure de nickel, calciné au rouge à l'abri du contact de l'air.

On dissout dans l'acide chlorhydrique le peroxyde de fer qui a été précipité par l'ammoniaque; on verse dans la liqueur acide de l'ammoniaque et du sulfhydrate; le fer est précipité à l'état de sulfure, l'arsenic est dissous à l'état de sulfosel. On lave le sulfure de fer avec du sulfhydrate d'ammoniaque très-étendu d'eau, d'abord par décantations, ensuite sur un filtre. On conserve toutes les liqueurs, qui renferment seulement une partie de l'arsenic du minerai. On dissout le sulfure de fer, sur le filtre même, par l'acide chlorhydrique.

Après avoir expulsé l'hydrogène sulfuré, rassemblé le soufre par la chaleur et filtré, on peroxyde le fer par le chlore ou par l'acide azotique; on précipite le peroxyde de fer par l'ammoniaque; on pèse le peroxyde calciné. En retranchant du poids obtenu le peroxyde qui a été ajouté à la dissolution chlorhydrique, on a, par différence, le peroxyde qui provient du fer contenu dans le minerai. L'évaluation du fer n'est peut-être pas très-rigoureuse, mais l'approximation est presque suffisante lorsqu'il s'agit d'un minerai de nickel.

Traitement des liqueurs alcalines. — On acidifie toutes ces liqueurs par l'acide chlorhydrique; on chauffe doucement jusqu'à l'expulsion totale du chlore, qui est produit par l'action de l'hydracide sur le chlorate de potasse; on ajoute de l'ammoniaque et du sulfhydrate. On laisse en repos pendant plusieurs heures, afin de permettre la transformation totale de l'arsenic en sulfosels; on décompose les sulfures alcalins par l'acide chlorhydrique étendu; on lave très-longtemps, par décantations, le précipité de soufre et de sulfure d'arsenic. On le dissout ensuite dans le sulfhydrate d'ammoniaque, et on recommence, au moins à deux reprises, cette série d'opérations.

Lorsqu'on peut espérer d'avoir enlevé au sulfure d'arsenic la plus grande partie des sels alcalins dont il est imprégné après la première précipitation, on le redissout encore une fois dans le sulfhydrate; on réunit cette liqueur à celle qui contient le reste de l'arsenic. On décompose le sulfhydrate par l'acide chlorhydrique, et on procède à l'évaluation de l'arsenic dans le précipité.

La méthode que nous venons de décrire permet d'obtenir avec une approximation suffisante le fer et l'arsenic; elle donne pour le nickel un dosage assez exact. Les opérations sont très-longues, assez délicates, mais elles n'exigent que les précautions ordinaires, indispensables dans toute analyse.

Oxyde de nickel. — Acide phosphorique. — La séparation de l'oxyde de nickel et de l'acide phosphorique se présente bien plus rarement que celle dont nous venons de nous occuper; elle n'offre pas les mêmes difficultés. Considérons, comme exemple, une liqueur chlorhydrique contenant des oxydes de nickel et de fer et de l'acide phosphorique. On verse dans la liqueur un volume un peu grand d'acide acétique, on sature à peu près complétement les acides par l'ammoniaque; on étend de beaucoup d'eau. Il faut que l'acide acétique non saturé par l'ammoniaque soit en quantité suffisante pour que la liqueur, très-étendue, reste parfaitement claire. On fait arriver de l'hydrogène sulfuré en excès, en opérant comme nous l'avons déjà indiqué pour la précipitation du nickel et du cobalt à l'état de sulfures.

Le précipité qui se produit, après l'action prolongée de l'hydrogène sulfuré, contient la totalité du nickel, et une grande

partie du fer, à l'état de sulfures; l'acide phosphorique et une partie du fer restent en dissolution.

On lave longtemps le précipité avec de l'eau très-faiblement acidulée par l'acide acétique, et chargée d'hydrogène sulfuré; le lavage doit être fait seulement par décantations. Le sulfure de fer s'altère trop rapidement à l'air pour qu'il soit possible de faire passer sur un filtre les liqueurs décantées[1].

Traitement des sulfures. — Les sulfures sont d'abord traités par l'acide chlorhydrique étendu; cet acide dissout très-rapidement le sulfure de fer, mais son action sur le sulfure de nickel est lente et incomplète; on ajoute quelques gouttes d'acide azotique lorsque l'acide chlorhydrique ne paraît plus agir que très-lentement. On chauffe jusqu'à l'ébullition pour expulser l'hydrogène sulfuré; on filtre pour séparer le soufre. On verse dans la liqueur filtrée une certaine quantité d'acide azotique concentré; on fait chauffer pendant quelques heures à 80 degrés environ, afin de produire la peroxydation du fer. On laisse ensuite la liqueur se refroidir; on la traite par l'ammoniaque en grand excès.

Le précipité de peroxyde de fer entraîne une faible proportion d'oxyde de nickel; on parvient à dissoudre entièrement cet oxyde en lavant longtemps l'oxyde de fer avec de l'eau ammoniacale. Le lavage est très-long lorsque le précipité produit par l'ammoniaque est un peu volumineux; dans ce cas, il est nécessaire de compléter la séparation de l'oxyde de nickel et de l'oxyde de fer par une seconde précipitation.

Après avoir lavé l'oxyde de fer deux fois seulement par décantation, on le dissout dans l'acide azotique, et on le précipite de nouveau par l'ammoniaque. La seconde liqueur ammoniacale est ordinairement très-peu colorée; elle ne renferme qu'une quantité très-petite d'oxyde de nickel; on peut considérer la séparation des deux oxydes comme parfaitement réussie. On reçoit l'oxyde de fer sur un filtre, on le lave pendant quelque temps avec de l'eau ammoniacale, et on le conserve *humide* jusqu'à ce

[1] Dans le cas où la liqueur acide proposée ne contiendrait pas de fer, il serait inutile de s'assujettir à cette condition de laver seulement par décantations le précipité produit par l'hydrogène sulfuré. Le sulfure de nickel peut être lavé, par décaptations ou sur un filtre, suivant la convenance de l'opérateur.

qu'on ait pu séparer de l'acide phosphorique la portion du fer qui est restée dans la liqueur acétique.

Pour doser le nickel, qui se trouve seul dans des liqueurs ammoniacales très-étendues, on acidifie ces liqueurs par l'acide acétique; on fait arriver de l'hydrogène sulfuré en excès; on pèse le nickel à l'état de sulfure, calciné au rouge à l'abri du contact de l'air.

Traitement de la liqueur acétique. — Les diverses liqueurs acétiques, contenant l'acide phosphorique avec une partie du fer, renferment beaucoup d'hydrogène sulfuré; on sature ce réactif et l'acide par l'ammoniaque, ce qui suffit ordinairement pour précipiter tout le fer à l'état de sulfure.

Lorsque l'aspect du précipité fait craindre que l'hydrogène sulfuré soit en proportion insuffisante, on ajoute un peu de sulfhydrate à la liqueur ammoniacale. Le précipité de sulfure de fer doit être lavé avec du sulfhydrate très-étendu; lorsqu'on peut espérer lui avoir enlevé la totalité du phosphate d'ammoniaque dont il est imprégné au moment de sa formation, on dissout le sulfure dans l'acide chlorhydrique, on chasse l'hydrogène sulfuré par la chaleur, on filtre pour séparer le soufre. On fait passer le fer au maximum par l'acide azotique, on précipite le peroxyde de fer par l'ammoniaque, et on le reçoit sur le filtre qui contient déjà une partie de l'oxyde de fer.

On lave le peroxyde à l'eau bouillante, on sèche, on calcine et on pèse.

Pour la détermination de l'acide phosphorique, il faut décomposer le sulfhydrate par l'acide chlorhydrique, chasser l'hydrogène sulfuré par la chaleur, filtrer pour séparer le soufre. Les liqueurs contenant l'acide phosphorique ont alors un volume considérable; on ne doit cependant pas chercher à réduire ce volume par l'évaporation, dans la crainte de perdre une fraction de l'acide phosphorique, car cet acide est entraîné facilement par la vapeur d'eau et par les vapeurs acides. Il faut faire la précipitation par un sel de magnésie ammoniacal et par l'ammoniaque dans les liqueurs très-étendues.

Le poids du phosphate de magnésie ne peut donner pour l'acide phosphorique qu'une approximation très-douteuse; on peut, au contraire, obtenir des nombres suffisamment exacts pour le fer et pour le nickel.

Oxyde de nickel. — Oxyde de cobalt. — Le nickel et le cobalt se trouvent souvent ensemble dans les minéraux, et il est toujours très-important de déterminer avec exactitude les proportions des deux métaux. Il est malheureusement impossible, dans l'état actuel de la science, de faire la séparation rigoureuse des oxydes de nickel et de cobalt. Lorsque, après avoir séparé et pesé les deux oxydes, dans les analyses, on examine l'oxyde de nickel au chalumeau, ou bien lorsqu'on cherche à constater la pureté de l'oxyde de cobalt en le dissolvant dans un acide et en précipitant le métal à l'état de sulfure par l'ammoniaque et par le sulfhydrate, on arrive presque toujours à constater au moins des traces d'oxyde de nickel dans l'oxyde de cobalt, et d'oxyde de cobalt dans l'oxyde de nickel.

Il serait inutile et beaucoup trop long de discuter tous les procédés de séparation qui ont été proposés jusqu'à présent ; nous décrirons seulement ceux de ces divers procédés qui sont d'une application relativement simple, et qui peuvent produire la séparation approximative.

Premier procédé. — Emploi de la potasse. — Considérons, comme exemple, une dissolution ammoniacale contenant les deux oxydes de nickel et de cobalt, tous les deux en quantité notable. Dans les analyses des minéraux on obtient ordinairement cette liqueur ammoniacale assez étendue, renfermant une proportion considérable de sels ammoniacaux, azotate et chlorhydrate ; de plus, la liqueur a été exposée pendant assez longtemps au contact de l'air ; le cobalt se trouve, au moins en partie, à un état d'oxydation supérieur au protoxyde.

Cet état de peroxydation partielle du cobalt s'oppose à ce qu'on effectue directement la séparation des deux oxydes, en faisant agir la potasse en grand excès, et à froid, sur la dissolution ammoniacale. Il est indispensable de traiter la dissolution proposée de manière à obtenir une liqueur ammoniacale contenant les deux métaux à l'état de protoxydes.

On utilise ces opérations pour peser ensemble les deux oxydes ou les deux métaux. On verse dans la liqueur proposée un grand excès d'une dissolution concentrée de potasse pure ; on chauffe à l'ébullition jusqu'à l'expulsion totale de l'ammoniaque ; on fait arriver du chlore dans la liqueur alcaline. Il est essentiel de faire

arriver le chlore seulement alors que l'ammoniaque est entièrement expulsée ; sans cette précaution il y aurait production de chlorure d'azote, on s'exposerait à une explosion violente. On lave, par décantations, les peroxydes de nickel et de cobalt ; on les reçoit sur un filtre pesé d'avance ; on les sèche à 100 degrés, et on pèse de nouveau. L'augmentation de poids du filtre donne, avec une assez grande approximation, le poids des deux peroxydes hydratés.

On sépare les oxydes du papier ; on brûle ce dernier seul dans une capsule de porcelaine ; on réunit les cendres et les oxydes, et on les soumet à l'action de l'hydrogène au rouge. Après refroidissement dans l'hydrogène, on pèse les deux métaux. Le nombre obtenu est très-exact lorsque les peroxydes ont été complétement débarrassés des sels alcalins par des lavages prolongés. On s'assure, du reste, assez facilement de la pureté des métaux en les examinant à la loupe.

Les métaux sont dissous dans l'acide chlorhydrique ; on verse un grand excès d'ammoniaque dans la liqueur acide ; on remplit immédiatement la fiole avec une dissolution un peu concentrée de potasse, récemment portée à l'ébullition et refroidie à l'abri du contact de l'air. On bouche la fiole, et on la laisse en repos pendant vingt-quatre heures.

L'oxyde de nickel est entièrement précipité ; il entraîne une proportion assez forte de potasse et une quantité négligeable d'oxyde de cobalt. Le protoxyde de cobalt n'est pas précipité par la potasse, à froid, dans une liqueur fortement ammoniacale. On lave le précipité par décantations, d'abord avec de l'eau chargée d'ammoniaque et de potasse, ensuite avec de l'eau bouillante.

La première partie des lavages a pour but d'enlever à l'oxyde de nickel les combinaisons solubles du cobalt dont il est imprégné, et qu'il retient avec force en raison de son état gélatineux. Par les lavages à l'eau bouillante on cherche à enlever à l'oxyde de nickel la plus grande partie de l'alcali. On a soin de ne pas mélanger les liqueurs alcalines avec les eaux des lavages qui sont faits avec de l'eau pure ; les premières doivent être conservées, car elles contiennent un peu d'oxyde de cobalt. On réunit toutes les liqueurs ammoniacales qui contiennent le cobalt, on les porte à l'ébullition pendant un temps assez long pour que toute l'ammoniaque soit expulsée.

L'oxyde de cobalt est alors entièrement précipité. Lavé pendant longtemps à l'eau bouillante, il retient encore une assez forte proportion de potasse ; il ne contient qu'une trace tout à fait négligeable d'oxyde de nickel, lorsque les opérations ont été conduites avec les soins convenables, lorsqu'on a fait agir un excès suffisant de potasse sur la dissolution ammoniacale des deux protoxydes.

La séparation des deux oxydes étant ainsi effectuée, on procède aux dosages, en suivant les indications que nous avons données précédemment. On peut assez facilement peser les métaux à l'état de peroxydes hydratés, desséchés à 100 degrés. Il faut ensuite comparer les nombres obtenus à la somme des poids des peroxydes et à celle des métaux, qui ont été déterminées avant la séparation des oxydes. On en déduit une vérification *relative* pour les dosages.

Cette comparaison fait reconnaître qu'on n'a fait aucune perte des oxydes, que les lavages ont été convenablement prolongés, qu'on n'a commis que des erreurs négligeables dans les pesées des filtres seuls, et des filtres avec les peroxydes ; mais les métaux ayant à très-peu près le même équivalent, la vérification dont nous parlons manque complétement de netteté dans la partie la plus essentielle ; elle n'indique pas si la séparation a été réussie ou manquée.

Il est indispensable d'examiner les deux oxydes après les avoir pesés. On essaye l'oxyde de nickel au chalumeau, et on reconnaît très-facilement s'il contient une proportion appréciable d'oxyde de cobalt. L'examen de l'oxyde de cobalt est moins simple : il faut le dissoudre dans l'acide chlorhydrique, ajouter à la liqueur du sel ammoniac, de l'ammoniaque et du sulfhydrate, boucher la fiole, et attendre que le sulfure de cobalt soit complétement déposé. La couleur jaune ou brune de la liqueur qui surmonte le précipité indique assez nettement l'absence ou la présence d'une quantité notable d'oxyde de nickel dans l'oxyde de cobalt.

Observation. — En général, lorsqu'on prend les précautions nécessaires pour que la dissolution ammoniacale, sur laquelle on fait agir à froid la potasse en excès, contienne la totalité du cobalt à l'état de protoxyde, la séparation des deux métaux est faite presque rigoureusement. La séparation est, au contraire, certainement manquée lorsque la dissolution ammoniacale a été ex-

posée, même seulement pendant quelques minutes, au contact de l'air; elle renferme alors un peu de peroxyde de cobalt, qui est précipité par la potasse en même temps que l'oxyde de nickel.

Second procédé. — Emploi du carbonate d'ammoniaque. — On a proposé tout dernièrement d'utiliser, pour la séparation des oxydes de nickel et de cobalt, la propriété que ce dernier oxyde possède de former avec la chaux un carbonate double insoluble dans le carbonate d'ammoniaque. Le procédé que nous allons décrire ne conduit pas à la séparation *certainement* rigoureuse des deux oxydes ; mais son application est assez simple, ce qui doit le faire adopter, au moins dans un certain nombre de laboratoires, tant qu'on n'aura pas trouvé une méthode de séparation véritablement rigoureuse.

Considérons encore une dissolution ammoniacale contenant l'oxyde de nickel et l'oxyde de cobalt telle qu'on l'obtient ordinairement dans les analyses des minéraux.

On commence, comme dans la méthode que nous venons de décrire, par précipiter les deux oxydes ensemble par la potasse, employée en excès à la température de l'ébullition, et par peser les deux peroxydes hydratés, desséchés à 100 degrés. On réduit ensuite les oxydes par l'hydrogène, on pèse les métaux. On les dissout dans l'acide chlorhydrique ; on ajoute à la liqueur acide, d'abord du chlorure de calcium en assez grand excès (environ 50 grammes de chlorure de calcium pour 2 ou 3 grammes d'oxydes), ensuite de l'ammoniaque en quantité suffisante pour saturer à peu près complétement l'acide, sans cependant produire de précipité, enfin du carbonate d'ammoniaque en grand excès.

Ce dernier réactif donne un précipité abondant de carbonate de chaux et de carbonate double de chaux et d'oxyde de cobalt. Lorsque ce précipité est bien rassemblé, on décante la liqueur, on la remplace par de l'eau chargée de carbonate d'ammoniaque : on lave à plusieurs reprises, et par décantation, les carbonates insolubles. L'oxyde de nickel reste à très-peu près en totalité dans la dissolution, à l'état de sels doubles ammoniacaux ; le précipité de carbonates n'en contient ordinairement qu'une proportion presque négligeable.

La précipitation de l'oxyde de cobalt est presque complète lorsqu'on a fait agir le carbonate d'ammoniaque sur une liqueur

faiblement acide, renfermant un grand excès de chlorure de calcium.

La précipitation du cobalt est incomplète lorsque la chaux n'est pas en proportion considérable, relativement à l'oxyde de cobalt, ou bien quand on a employé trop d'ammoniaque et qu'on a laissé pendant quelque temps au contact de l'air la liqueur ammoniacale, avant de la traiter par le carbonate d'ammoniaque.

Traitement de la liqueur ammoniacale. — Pour doser le nickel contenu dans la dissolution très-étendue, renfermant beaucoup de sels ammoniacaux, on acidifie légèrement par l'acide acétique, et on fait arriver de l'hydrogène sulfuré. On pèse le nickel à l'état de sulfure, calciné au rouge, à l'abri du contact de l'air ; la précipitation et la pesée du sulfure ne présentent aucune difficulté spéciale.

Le nombre obtenu est cependant assez incertain ; d'un côté, on n'est pas assuré d'avoir maintenu la totalité de l'oxyde de nickel dans la dissolution; d'un autre côté, la précipitation de l'oxyde de cobalt n'est pas toujours parfaitement nette. Après avoir pesé le sulfure de nickel, on l'examine au chalumeau, et on reconnaît aisément s'il contient une proportion appréciable de cobalt. Dans ce cas, la séparation des deux métaux est manquée, il faut recommencer toutes les opérations.

Lorsque le chalumeau n'indique dans le sulfure de nickel que des traces de cobalt, on peut admettre que la détermination du nickel est faite avec une approximation suffisante, car le précipité des carbonates de chaux et d'oxyde de cobalt ne retient ordinairement qu'une quantité très-faible d'oxyde de nickel, lorsqu'il a été lavé longtemps avec de l'eau chargée de carbonate d'ammoniaque.

Traitement du précipité. — On dissout les carbonates insolubles dans l'acide acétique, on étend de beaucoup d'eau, on précipite le cobalt à l'état de sulfure par l'hydrogène sulfuré. Le précipité est imprégné d'acétate de chaux, qu'on parvient assez facilement à lui enlever par des lavages un peu prolongés. On doit laver le sulfure par décantations, et employer de l'eau chargée d'hydrogène sulfuré.

Lorsque le lavage est terminé, on procède à la pesée du sulfure de cobalt, avec les précautions que nous avons indiquées dans le chapitre précédent. Avant de calculer la proportion

du cobalt d'après le poids du sulfure, il est nécessaire de vérifier que ce composé ne contient pas une proportion appréciable de nickel. L'essai peut être fait au chalumeau, mais les opérations sont un peu délicates, il faut une grande habitude du chalumeau pour mettre le nickel en évidence. On réussit assez bien par voie humide, en suivant la marche que nous avons tracée précédemment ; la coloration brune du sulfhydrate, dans une liqueur chargée de sels ammoniacaux, est une preuve bien certaine de la présence du nickel dans le sulfure de cobalt.

Après avoir constaté la netteté de la séparation par l'examen des sulfures de nickel et de cobalt, on calcule les proportions des deux métaux et on compare les deux nombres au poids des sesquioxydes hydratés et au poids des deux métaux qui ont été obtenus dans la première partie des opérations. Cette comparaison permet seulement de constater qu'on n'a pas commis d'erreurs appréciables dans les dosages ; elle ne donne aucune vérification de la netteté de leur séparation.

Troisième procédé. — Emploi de l'oxalate d'ammoniaque. — On a cherché à faire la séparation des oxydes de nickel et de cobalt en utilisant la différence de stabilité que présentent les dissolutions dans l'ammoniaque des oxalates doubles ammoniacaux. Lorsqu'on expose longtemps au contact de l'air une liqueur ammoniacale contenant les sels doubles, l'oxalate de nickel et d'ammoniaque se sépare peu à peu de la dissolution, à mesure que l'ammoniaque libre s'évapore ; le sel double formé par l'oxyde de cobalt reste plus longtemps dissous.

Cette méthode ne peut conduire à la séparation nette des deux oxydes, car il est impossible de reconnaître à quel moment le sel double de nickel est entièrement précipité ; on est toujours exposé à laisser un peu de nickel dans la liqueur ammoniacale, ou bien à produire la précipitation partielle du cobalt ; nous indiquerons cependant de quelle manière il convient de conduire les opérations.

Considérons toujours une liqueur ammoniacale contenant les deux oxydes : on la traite d'abord absolument comme nous l'avons indiqué pour les deux premiers procédés ; on pèse les deux peroxydes hydratés, desséchés à 100 degrés, ou même les deux métaux, après calcination et réduction des oxydes par l'hydro-

gène. La pesée du cobalt et du nickel, à l'état métallique, donne toujours pour la somme des poids des deux métaux un nombre plus certain.

On dissout le cobalt et le nickel dans l'acide chlorhydrique, on sature l'acide par la potasse, en évitant tout excès d'alcali ; on doit chercher à employer la quantité de potasse strictement nécessaire pour précipiter complétement les deux oxydes. On lave le précipité à l'eau bouillante, et seulement par décantations. Lorsqu'on peut espérer avoir enlevé aux oxydes à peu près la totalité de l'alcali et du chlorure alcalin, on fait chauffer les oxydes avec de l'acide oxalique. On doit faire agir l'acide en assez grand excès et pendant un temps assez long, parce que le peroxyde de cobalt, qui se produit toujours en proportion assez forte pendant les lavages du précipité donné par la potasse, ne passe pas facilement à l'état d'oxalate de protoxyde.

Les oxalates ne sont que partiellement dissous par l'acide oxalique : on ajoute à la liqueur de l'ammoniaque et de l'oxalate d'ammoniaque, en quantité suffisante pour dissoudre en totalité les oxalates de nickel et de cobalt. La dissolution, colorée en bleu violacé, contient les oxalates doubles ammoniacaux, dissous par l'excès d'ammoniaque libre.

On place la fiole, non bouchée, dans une pièce dans laquelle ne puissent pas pénétrer les vapeurs du laboratoire, et on laisse l'ammoniaque libre s'évaporer lentement. On voit se produire après un temps plus ou moins long, huit, douze, quinze jours, ou même davantage, suivant l'excès d'ammoniaque et d'oxalate d'ammoniaque, un précipité vert d'oxalate double de nickel et d'ammoniaque, et la couleur de la dissolution devenir de plus en plus rose. Il s'agit de saisir le moment où la totalité du nickel s'est séparée de la liqueur ammoniacale; mais cette précipitation totale n'est indiquée par aucun caractère un peu net, et, de plus, il n'est pas certainement démontré que la précipitation du sel double de cobalt ne commence pas après quelques jours, alors qu'il reste encore une faible quantité de nickel dans la liqueur.

Nous conseillons de considérer la séparation des deux oxydes comme achevée lorsqu'on voit se déposer une petite quantité de sel double de cobalt à la surface du précipité vert qui s'est produit d'abord. A ce moment, on décante la liqueur, on reçoit le sel de nickel sur un filtre, et on le lave avec de l'eau pure. On laisse

en repos, et au contact de l'air, toutes les liqueurs provenant de la décantation et des lavages ; on observe l'aspect et la couleur du précipité qui se produit lentement, et on cherche à reconnaître s'il renferme une proportion encore appréciable d'oxalate double de nickel. On ne doit admettre que la séparation des deux métaux a été réussie avec une approximation suffisante que dans le cas où le précipité qui se produit dans la liqueur décantée a bien l'aspect et la couleur de l'oxalate double de cobalt et d'ammoniaque. On peut alors procéder aux dosages du nickel et du cobalt.

Dosage du nickel. — On sèche à 100 degrés l'oxalate de nickel, on le calcine sous le moufle, dans une capsule de platine ; on soumet l'oxyde calciné à l'action de l'hydrogène, au rouge ; on pèse le nickel à l'état métallique. On essaye le nickel au chalumeau, afin de constater qu'il n'est pas accompagné d'une proportion notable de cobalt.

Dosage du cobalt. — On évapore à sec les liqueurs très-faiblement ammoniacales, qui renferment l'oxalate double de cobalt ; on calcine le résidu de l'évaporation dans une capsule de platine et sous le moufle ; on soumet ensuite l'oxyde de cobalt à l'action de l'hydrogène, au rouge ; on pèse, après refroidissement dans l'hydrogène, le cobalt à l'état métallique.

Observation. — Ce procédé de séparation du cobalt et du nickel est très-incertain, et les résultats ne sont obtenus qu'après un temps très-long. Dans le cas le plus favorable, lorsqu'on parvient, à force d'attention, à saisir le moment précis auquel il convient de séparer la liqueur, encore très-légèrement ammoniacale, du précipité d'oxalate double de nickel et d'ammoniaque, on constate dans chacun des deux métaux une proportion appréciable de l'autre métal. Les dosages ne sont à peu près exacts que par suite d'une compensation entre le nickel qui reste avec le cobalt et le cobalt qui est entraîné par le nickel. Le procédé de séparation est à tous égards inférieur aux deux méthodes que nous avons décrites d'abord.

Quatrième procédé. — Emploi du carbonate de baryte. — On a proposé de séparer le nickel et le cobalt par une méthode analogue à celle que nous avons décrite pour la séparation du fer et du manganèse. On conduit les opérations de l'analyse de manière à obtenir une liqueur chlorhydrique contenant seulement le co-

balt et le nickel, le premier à l'état de sesquichlorure, le second à l'état de protochlorure. On fait agir sur cette liqueur, froide et très-étendue, du carbonate de chaux ou du carbonate de baryte en poudre; le cobalt seul est précipité à l'état de sesquioxyde; le nickel reste en entier dans la liqueur. On fait ensuite la séparation du nickel et du cobalt d'avec la terre alcaline, et on les pèse à l'état de sulfures.

Dans les analyses des minéraux de cobalt et de nickel, on obtient les deux métaux dans une dissolution ammoniacale; c'est donc cette dissolution qu'il convient de considérer, ainsi que nous l'avons déjà fait pour les trois premiers procédés de séparation. On commence encore par précipiter le nickel et le cobalt à l'état de peroxydes; on calcine ces oxydes après les avoir bien lavés, et on les traite par l'hydrogène au rouge. On pèse les deux métaux ensemble. On les dissout dans l'acide chlorhydrique, en évitant tout excès d'acide; on étend de beaucoup d'eau; on fait arriver du chlore, et on laisse le gaz en excès se vaporiser lentement à la température ordinaire.

Lorsque l'odeur de chlore est devenue très-faible, on ajoute peu à peu du carbonate de chaux en poudre, en opérant absolument comme pour la séparation du peroxyde de fer et du protoxyde de manganèse. Le cobalt est précipité à peu près en totalité, après un contact prolongé pendant vingt-quatre heures avec le carbonate de chaux en grand excès. Le protoxyde de nickel reste presque entièrement dissous; le sesquioxyde de cobalt n'en entraîne pas une proportion appréciable lorsque la liqueur contient un excès de chaux suffisant.

Dosage du cobalt. — Le précipité, qui est mélangé avec une grande quantité de carbonate de chaux, est lavé par décantations; il est ensuite traité par l'acide chlorhydrique. A la liqueur acide très-étendue on ajoute de l'acide acétique; on sature à peu près complétement les acides par l'ammoniaque; on fait agir l'hydrogène sulfuré. Le cobalt est entièrement précipité, mais le sulfure, produit dans une liqueur qui renferme une énorme proportion de sels de chaux, est très-difficile à laver. Après l'avoir lavé deux ou trois fois par décantation, en employant de l'eau chargée d'hydrogène sulfuré, on le dissout dans l'acide azotique très-étendu; on sépare par filtration le soufre qui reste indissous; on traite la nouvelle liqueur acide comme la première. Le nouveau

précipité de sulfure de cobalt n'est imprégné que d'une quantité assez faible de sels de chaux ; il est possible de les lui enlever en entier par des lavages un peu prolongés.

On pèse le sulfure calciné au rouge à l'abri du contact de l'air. On vérifie ensuite si la séparation de l'oxyde de nickel a été faite avec une approximation suffisante ; on dissout le sulfure dans l'acide chlorhydrique, auquel on ajoute quelques gouttes d'acide azotique ; on ajoute de l'ammoniaque, du sel ammoniac et du sulfhydrate d'ammoniaque ; on bouche la fiole, et on attend que le sulfure de cobalt soit bien rassemblé. La présence du nickel dans le sulfure de cobalt est indiquée par la coloration brune de la liqueur. Lorsque cette coloration brune est très-prononcée, on doit considérer la séparation comme manquée ; il faut recommencer toutes les opératiens.

Dosage du nickel. — On procède au dosage du nickel en suivant la marche que nous venons de tracer pour le cobalt ; après avoir pesé le sulfure, on l'essaye au chalumeau, afin de constater s'il renferme une quantité appréciable de cobalt.

Observations. — On n'arrive pas régulièrement, en employant cette méthode, à la séparation un peu nette du nickel et du cobalt ; il reste assez souvent une proportion très-notable de cobalt avec le nickel. L'action du chlore sur la liqueur chlorhydrique, très-étendue et très-faiblement acide, est rendue très-faible par l'acide libre que renferme la liqueur.

Le cobalt ne passe *facilement* en totalité à l'état de perchlorure que dans une dissolution presque neutre ; la perchloruration ne doit s'achever qu'au moment où la chaux du carbonate a saturé l'acide chlorhydrique libre. Il est donc nécessaire que la liqueur contienne encore un peu de chlore lorsqu'on introduit le carbonate alcalin-terreux. D'un autre côté, on doit toujours craindre que le chlore, en présence du carbonate de chaux, n'agisse comme oxydant sur le protoxyde de nickel. Il est impossible de régler avec certitude la quantité de chlore qu'il convient de laisser dans la liqueur acide avant d'ajouter le carbonate de chaux, et l'irrégularité dans la séparation des deux oxydes est inévitable.

On peut encore reprocher à la méthode que nous venons de décrire la longueur des opérations qui conduisent aux pesées des sulfures de nickel et de cobalt ; c'est là certainement un inconvénient assez grave pour des analyses industrielles ; mais il ne

suffirait pas pour empêcher d'employer la méthode de séparation, s'il était permis d'espérer une approximation suffisante dans la détermination des oxydes.

En résumé, des quatre procédés de séparation que nous avons décrits, aucun ne peut être considéré comme satisfaisant : la séparation des oxydes est plus ou moins nette, les dosages sont plus ou moins exacts, suivant l'habileté de l'opérateur ; les deux premiers sont les plus simples et sont ceux qui donnent les résultats les moins inexacts ; ils nous paraissent devoir être préférés aux deux derniers.

§ 8. — Minéraux et produits d'art.

Le nickel forme un très-petit nombre d'espèces minérales, et quelques-unes seulement se trouvent en quantités assez grandes pour qu'on puisse les employer comme minerais. Nous signalerons les espèces les plus importantes : le *sulfure*, les *pyrites nickelifères*, les *arséniures*, les *sulfo-arséniures*, l'*antimoniure* et le *sulfo-antimoniure*, l'*arséniate*, l'*hydro-carbonate*. Nous insisterons très-peu sur l'analyse de ces minéraux ; les détails que nous avons donnés dans les paragraphes précédents font suffisamment connaître quelle marche il faut adopter et quelles précautions il convient de prendre. Plusieurs minerais de nickel sont accompagnés de minerais d'argent ; la proportion de ce métal est rarement assez forte pour qu'on tienne compte de sa présence dans les analyses ; il faut l'évaluer par voie sèche et dans des opérations séparées, que nous décrirons dans le quatrième volume.

Les produits d'art dont on a le plus ordinairement à faire l'examen dans les laboratoires et dans les usines sont le *nickel métallique*, l'*oxyde de nickel* et le *speiss*. Quant aux alliages contenant du nickel, nous ne pourrons en parler que dans les chapitres suivants.

SULFURE DE NICKEL.

Le sulfure de nickel se présente en très-petits cristaux rhomboédriques d'un jaune de bronze, doués d'un vif éclat métallique ; leur densité varie de 5,25 à 5,65. Ils se laissent facilement pul-

vériser. Ils sont inattaquables par l'acide chlorhydrique étendu; l'acide azotique et l'eau régale les attaquent rapidement. D'après les analyses qui ont été faites, la composition des cristaux se rapporte à la formule NiS. On a signalé dans quelques échantillons de sulfure la présence du cuivre et du fer.

Le sulfure de nickel, en aiguilles très-fines ou en cristaux extrêmement petits, a été trouvé dans un certain nombre de localités, notamment à *Joachimsthal*, à *Johanngeorgenstadt*, à *Przibram*, à *Riechelsdorf*, à *Andreasberg*, à *Merthyrtydvil*, dans la mine *Sterling* (État de New-York), etc. Il accompagne des minéraux très-divers, principalement le fer spathique et le fer chromé.

L'analyse du sulfure de nickel présente un intérêt purement scientifique; elle doit être faite sur des échantillons convenablement choisis, séparés par des moyens mécaniques des minéraux qui accompagnent le sulfure. On doit doser exactement le soufre et le nickel, et quelquefois le soufre, le nickel, le fer et le cuivre; ces dosages ne présentant aucune difficulté spéciale, nous ne décrirons pas les opérations de l'analyse.

PYRITES MAGNÉTIQUES NICKELIFÈRES.

On exploite dans plusieurs localités des pyrites de fer magnétiques qui contiennent une proportion assez grande de sulfure de nickel; les gisements les plus importants sont en Espagne, en Piémont et en Écosse. Ces pyrites ont la texture cristalline; leur couleur varie du jaune au brun foncé; leur éclat métallique n'est pas très-vif; elles sont attirables au barreau aimanté. Elles sont difficilement attaquées par l'acide chlorhydrique étendu; mais elles dégagent de l'hydrogène sulfuré sous l'action de l'acide chlorhydrique concentré. L'acide azotique et l'eau régale les attaquent très-facilement.

Ces pyrites forment des amas considérables dans les mica-schistes (en Piémont), ou dans des terrains porphyriques (à *Inverary*, comté d'Argyle, Écosse); elles sont mélangées d'une manière très-intime avec du quartz, avec des schistes, avec des porphyres, avec du silicate de magnésie, facilement attaquable par les acides. Elles paraissent contenir deux espèces minérales distinctes: le sulfure de nickel, combiné avec le protosulfure de fer, et la pyrite de fer magnétique, dont la composition, un peu

variable, est comprise entre celles que représentent les formules Fe^3S^4 et Fe^7S^8.

La proportion du sulfure de nickel est généralement très-faible; cependant plusieurs *prises d'essai* ont donné jusqu'à 22 pour 100 de nickel, et on a pu séparer mécaniquement, dans quelques échantillons, le sulfure double bien défini de fer et de nickel, contenant un équivalent de chacun des deux sulfures métalliques.

Les pyrites nickelifères ne contiennent pas ordinairement d'arsenic, ce qui permet d'obtenir, par leur traitement métallurgique, du nickel métallique et de l'oxyde de nickel parfaitement purs. Les pyrites d'Écosse et du Piémont ne contiennent que des traces à peine appréciables de cobalt. Les minerais d'Espagne renferment une proportion notable de sulfure de cobalt; on a même signalé, dans quelques parties, des gisements de minces veinules de cuivre pyriteux.

La répartition du sulfure de nickel dans les pyrites est trop irrégulière pour qu'on puisse connaître la teneur moyenne de ces minerais; nous ne pouvons indiquer que la proportion de nickel contenue dans un petit nombre d'échantillons essayés à l'École des mines. Pour les pyrites du Piémont (*Montbaron, Ivrée, Varallo*), les échantillons ont donné depuis 0,40 jusqu'à 5,50 pour 100 de nickel; pour les pyrites d'Écosse, la teneur est en général plus élevée : les échantillons ont donné de 7,00 à 22,00 pour 100 de nickel. Nous citerons seulement les résultats numériques obtenus dans l'analyse de deux échantillons de pyrites magnétiques, provenant des environs d'*Inverary* (Écosse).

Nickel	22,00	7,10
Fer	44,10	50,00
Soufre	30,00	37,00
Gangue	3,20	4,50
Eau et perte	0,70	1,40
	100,00	100,00

La gangue de ces minerais est du silicate de magnésie hydraté, facilement attaquable par les acides, et contenant des traces de chaux.

Analyse. — L'examen des pyrites nickelifères au laboratoire se réduit souvent à la détermination exacte du nickel qu'elles

renferment; quelquefois cependant il est utile de faire leur analyse. Les opérations qui conduisent au dosage du nickel étant les mêmes dans les deux cas, nous décrirons seulement l'analyse d'une pyrite magnétique ne contenant pas de cobalt; nous admettrons qu'on a constaté l'absence du cuivre pyriteux, et que la gangue est du silicate de magnésie hydraté.

L'analyse exige trois séries d'opérations : la première pour la détermination du soufre; la seconde pour la recherche de l'arsenic; la troisième pour les dosages du fer, du nickel, de la silice et de la magnésie; l'eau de la gangue doit être évaluée par différence. Il est inutile d'insister sur les deux premières séries d'opérations; nous nous occuperons exclusivement de la dernière, en supposant que la recherche de l'arsenic a donné un résultat négatif.

On attaque par l'acide azotique très-étendu 3 grammes de pyrite; on chauffe très-doucement jusqu'à ce que les deux métaux soient certainement dissous en totalité. En opérant ainsi, on cherche à séparer le soufre à l'état libre, et à éviter autant que possible la formation d'acide sulfurique. On sépare la partie insoluble par filtration. Après avoir terminé le lavage du filtre, on le brûle dans une petite capsule de porcelaine; on pèse la partie de la gangue que l'acide azotique faible n'a pas attaquée; on traite séparément cette matière et la liqueur acide qui renferme les métaux.

Gangue inattaquée. — Cette matière peut contenir un peu de silice et du silicate de magnésie non décomposé; il est utile de constater qu'elle ne renferme pas de chaux. On la traite par l'acide azotique concentré; on laisse l'acide agir pendant plusieurs heures à une température très-modérée; on évapore à sec et on reprend par l'acide azotique[1]. On pèse la silice insoluble; dans la liqueur acide on doit chercher la chaux et la magnésie. On sature l'acide par l'ammoniaque; on met des cristaux d'oxalate d'ammoniaque dans la liqueur ammoniacale, et on laisse en repos pendant au moins vingt-quatre heures. On sépare par filtration le précipité d'oxalate de chaux, s'il est en quantité appréciable, et, dans ce cas, on pèse la chaux à l'état caustique.

[1] Dans les échantillons analysés à l'Ecole des mines, la gangue a été complétement attaquée par l'acide azotique concentré.

On précipite ensuite la magnésie à l'état de phosphate double ammoniacal, ou mieux encore, on évapore à sec la liqueur filtrée, qui renferme seulement des azotates et des oxalates de magnésie et d'ammoniaque. On termine l'évaporation dans une capsule de platine, tarée ou pesée d'avance; on calcine le résidu, en chauffant progressivement jusqu'au rouge; on pèse, dans la capsule, la magnésie à l'état caustique.

Liqueur azotique. — La liqueur acide contient la totalité du fer et du nickel des pyrites; mais elle renferme en même temps un peu de silice, de magnésie, et peut-être de chaux, provenant de la gangue magnésienne, partiellement attaquée par l'acide azotique faible.

On évapore à sec, et on reprend par l'acide azotique. Lorsque cet acide ne redissout pas complétement l'oxyde de fer, il faut faire agir l'acide chlorhydrique sur le résidu de l'évaporation et réunir les deux liqueurs acides. On pèse la silice indissoute.

Le poids de cette seconde fraction de la silice n'est pas très-exact; il est impossible de rendre la silice nettement insoluble en présence d'une proportion très-grande d'oxydes métalliques. L'erreur commise est assez forte pour empêcher de reconnaître la composition de la gangue, ce qui est sans grande importance dans le cas actuel. La petite quantité de silice que dissolvent les deux acides ne peut avoir aucune influence appréciable sur les séparations et sur les dosages de la magnésie et des oxydes métalliques.

On verse de l'acide acétique dans la liqueur acide; on sature à peu près complétement les acides par l'ammoniaque; on fait arriver un courant rapide d'hydrogène sulfuré; on laisse ce réactif agir pendant au moins vingt-quatre heures. Le nickel et la plus grande partie du fer sont précipités à l'état de sulfures; il ne reste en dissolution que les terres alcalines et une portion du fer. On lave par décantations les sulfures insolubles, en employant pour les lavages de l'eau chargée d'hydrogène sulfuré. On réunit toutes les liqueurs décantées; on sature l'acide libre et l'hydrogène sulfuré par l'ammoniaque; le fer est précipité à l'état de sulfure.

Dans les liqueurs ammoniacales, on fait agir successivement l'oxalate d'ammoniaque et le phosphate de soude; on pèse, s'il

y a lieu, la chaux à l'état de sulfate, et la magnésie à l'état de phosphate.

Il reste à traiter les deux précipités de sulfures.

On dissout le second de ces précipités, qui contient seulement du sulfure de fer, par l'acide chlorhydrique; on chasse l'hydrogène sulfuré par la chaleur; on sépare le soufre par filtration; on fait passer le fer à l'état de peroxyde par l'acide azotique; on précipite le peroxyde de fer par l'ammoniaque. On conserve le précipité dans la liqueur ammoniacale jusqu'à ce qu'on ait pu achever la séparation du fer et du nickel, qui ont été précipités par l'hydrogène sulfuré dans la liqueur acidulée par l'acide acétique.

On traite ces sulfures par l'acide chlorhydrique, auquel on ajoute quelques gouttes d'acide azotique; on expulse l'hydrogène sulfuré; on sépare le soufre, on fait passer le fer à l'état de peroxyde, et on précipite ce dernier par l'ammoniaque. On lave le peroxyde avec de l'eau ammoniacale; on le dissout dans l'acide chlorhydrique, et on précipite de nouveau par l'ammoniaque. Après avoir lavé l'oxyde de fer, on le réunit à l'autre fraction du même oxyde; on pèse le peroxyde de fer après calcination.

On traite enfin les liqueurs ammoniacales qui contiennent l'oxyde de nickel, en suivant la marche que nous avons tracée dans le paragraphe précédent; on pèse le sesquioxyde hydraté, desséché à 100 degrés, ou bien le nickel métallique. On doit toujours essayer au chalumeau l'oxyde ou le métal, afin de constater qu'il ne renferme pas de cobalt. Dans le cas où l'essai au chalumeau fait reconnaître la présence d'une quantité appréciable de cobalt, on doit attaquer par l'acide azotique un poids un peu fort du minerai, répéter les opérations que nous venons d'exposer, afin d'obtenir ensemble le nickel et le cobalt, et faire la séparation de ces métaux.

ARSÉNIURES DE NICKEL.

On connaît deux composés définis du nickel et de l'arsenic; on peut représenter leurs compositions par les formules Ni^2AS, $NiAS$. Le premier est le plus abondamment répandu dans la nature; on le désigne par les noms de *nickel arsenical*, *kupfernickel;* le second est assez rare, il est nommé *nickel arsenical*

blanc par plusieurs minéralogistes. Ces deux arséniures contiennent presque toujours une proportion très-notable de cobalt.

Nickel arsenical. — Ce minéral forme des veines parfois assez puissantes, et plus ordinairement des veinules, dans des filons qui traversent des terrains très-anciens, tels que les gneiss et les micaschistes. Les veines et les veinules sont presque toujours assez nettement séparées des gangues terreuses, quartz, carbonate de chaux, etc. ; mais les filons contiennent fréquemment d'autres minéraux ou minerais, qui sont partiellement, ou même intimement, mélangés avec le nickel arsenical. Le cuivre gris, la galène, la blende, le mispickel, l'antimoniure de nickel, l'arséniosulfure et l'antimoniosulfure de nickel, les minéraux du cobalt, l'argent natif, l'argent rouge, accompagnent souvent l'arséniure de nickel, et ne peuvent pas toujours en être séparés un peu nettement par des moyens mécaniques ; souvent même on ne peut constater les mélanges que par l'analyse.

Le nickel arsenical présente rarement une texture cristalline, et on n'a pu recueillir qu'un petit nombre de cristaux imparfaits ; ils paraissent avoir pour forme primitive le prisme hexagonal régulier. Le minéral est presque toujours amorphe, à cassure irrégulière ; il présente l'état métallique à la cassure fraîche.

Sa couleur est le rouge de cuivre ; au contact de l'air humide il devient assez promptement gris, et ensuite noir ; sa densité est de 7,33 à 7,671. Il est dur, mais très-cassant ; on le réduit facilement en une poudre presque impalpable. Il dégage une odeur d'ail très-prononcée sous le choc du marteau. Il est inattaquable par l'acide chlorhydrique, au moins lorsqu'on fait agir l'acide à l'abri du contact de l'air ; il est attaqué rapidement par l'acide azotique et par l'eau régale.

Le nickel arsenical est exploité dans un grand nombre de localités : à *Schneeberg*, *Annaberg*, *Marienberg*, *Gersdorf* (Saxe), à *Leadhills* (Ecosse), etc. Ces minerais présentent une grande diversité pour la richesse en nickel, et surtout pour le mélange de diverses espèces minérales différentes.

Le minéral pur contient 44,00 pour 100 de nickel et 56 pour 100 d'arsenic.

Nous donnons dans le tableau suivant la composition de quelques échantillons :

	Riechelsdorf.	Ayer.	Pyrénées.	Valais.
Nickel	44,21	43,50	33,00	20,30
Cobalt	»	0,32	»	4,00
Fer	0,34	0,45	1,40	12,20
Plomb	0,32	»	»	»
Arsenic	54,73	54,05	33,00	55,70
Antimoine	»	0,05	27,80	»
Soufre	0,40	2,18	2,80	1,80
Quartz	»	0,20	2,00	2,20
Carbonate de chaux.	»	»	»	4,00
	100,00	100,75	100,00	100,20

Nickel arsenical blanc. — Cette variété a été signalée dans un petit nombre de localités, notamment à *Schneeberg* et à *Riechelsdorf;* elle est ordinairement amorphe; cependant on en trouve quelques cristaux assez bien définis, dont la forme primitive est le prisme hexagonal régulier; sa couleur est un peu variable, du blanc d'étain au gris clair; son éclat est métallique.

Le minéral est assez dur, mais il se laisse aisément pulvériser; il est inattaquable par l'acide chlorhydrique; l'acide azotique et l'eau régale l'attaquent avec facilité.

La composition de cette variété du nickel arsenical paraît devoir être représentée par la formule $NiAs$; mais on n'a pas encore trouvé l'espèce minérale pure. Dans les analyses qui ont été publiées, le nickel n'est pas le seul métal indiqué ; on a trouvé dans les échantillons analysés des quantités notables de fer, de cobalt, de bismuth, de cuivre, etc. Il est impossible de reconnaître à quelles espèces minérales appartiennent les divers métaux, et, par suite, on doit considérer seulement comme probable l'existence d'un arséniure $NiAs$. Cette formule indique 28,21 pour 100 de nickel et 71,79 pour 100 d'arsenic. Nous citerons deux exemples numériques ; les analyses ont été faites sur des échantillons cristallisés :

	Riechelsdorf.	Schneeberg.
Nickel	20,74	28,14
Cobalt	3,37	»
Fer	3,25	»
Bismuth	»	2,19
Cuivre	»	0,50
Arsenic	72,64	71,30
Soufre	»	0,14
	100,00	102,27

ANTIMONIURE DE NICKEL.

Le nickel antimonial, ou *breithauptite*, a été trouvé seulement à *Andreasberg* (Harz), disséminé en petits grains ou en lamelles dans la galène argentifère, dans le cobalt arsenical, ou même dans la gangue des filons. L'aspect des lamelles paraît indiquer que la forme primitive est le prisme hexagonal régulier. Il est d'un rouge de cuivre légèrement violacé ; sa densité est de 7,541. Sa composition paraît se rapporter à la formule Ni^2Sb; l'espèce minérale pure doit contenir 31,30 pour 100 de nickel et 68,70 pour 100 d'antimoine.

Dans les échantillons qui ont été analysés on a trouvé une certaine quantité de plomb ; ce métal se trouve probablement à l'état de galène, intimement mélangée avec le nickel antimonial. Le nickel arsenical de *Balen* (Pyrénées), dont nous avons cité précédemment la composition, peut être rapporté indifféremment à l'une ou à l'autre des deux espèces dont nous venons de parler.

ARSÉNIOSULFURE DE NICKEL. — NICKEL GRIS.

L'arséniosulfure de nickel a été trouvé dans un certain nombre de localités, formant des veinules ou même des veines un peu puissantes, dans des filons qui traversent les micaschistes ou d'autres terrains très-anciens. On l'a signalé à *Loos* (Suède), à la mine *Albertine,* près de *Harzgerode* (Harz), à la *Zinkwand,* près de *Schladming* (Styrie), à *Kamsdorf* (Thuringe), etc. Il est d'un gris d'acier, et présente l'état métallique à la cassure fraîche ; il se ternit assez lentement à l'air ; la surface devient d'un gris foncé et terne. Sa texture est tantôt compacte, tantôt cristalline ; on a trouvé quelques cristaux assez nets, dont la forme primitive est le cube. Il est très-fragile, et on peut le réduire avec facilité en poussière très-fine. Sa densité est assez variable, de 5,60 à 6,90, suivant que le minéral est mélangé avec une proportion plus ou moins forte de gangues et de minéraux divers.

L'arséniosulfure est quelquefois très-pur, et sa composition se rapporte à peu près exactement à celle que représente la formule Ni^2AsS^2 :

Arsenic	45,22
Soufre	19,30
Nickel	35,48
	100,00

L'arséniosulfure est assez ordinairement mélangé avec des minerais de cobalt, avec du cuivre gris, de la galène, du mispickel, et quelquefois avec diverses espèces minérales du nickel ; il est fréquemment argentifère. Il est inattaquable par l'acide chlorhydrique ; l'acide azotique et l'eau régale l'attaquent, au contraire, avec facilité.

Nous citerons quelques exemples numériques ; les analyses ont été faites sur des échantillons choisis, débarrassés mécaniquement, aussi complétement que possible, des gangues terreuses, quartz, carbonate de chaux, etc. :

	Suède.	Harzgerode.	Kamsdorf.	Schladming.
Nickel	29.94	30,30	27,00	38,42
Cobalt	0,92	»	»	»
Fer	4,11	6,00	11,00	2,09
Soufre	19,34	18,83	14,00	14,22
Arsenic	45.37	44,87	48,00	42,52
Quartz	0.90	»	»	1,87
	100,58	100,00	100,00	99,12

L'échantillon provenant de *Harzgerode* renferme une faible proportion d'antimoine ; ce métal a été porté au compte de l'arsenic. Il est du reste assez rare que le nickel gris contienne une proportion un peu forte d'antimoine.

ANTIMONIOSULFURE DE NICKEL.

Cette espèce minérale n'a été signalée que dans un très-petit nombre de localités, à *Wolfsberg* (Harz), à *Freusburg* (Prusse), etc. Elle se présente, comme la précédente, en veinules dans des filons qui traversent les micaschistes ou la grauwacke. Ce minéral est ordinairement amorphe ; on a trouvé quelques cristaux assez nets, dérivant du cube. Il est d'un gris très-clair, presque blanc ; son éclat est métallique ; sa densité varie de 6,20 à 6,51. Il est presque toujours mélangé avec une proportion assez forte de nickel gris ; car, dans toutes les analyses qui ont été publiées, on a trouvé de l'arsenic. Nous ne citerons qu'un petit nombre d'exemples numériques :

	Freusburg.	Siegen.	Harz.
Nickel	25,25	26,10	27,04
Cobalt	»	»	1,60
Plomb	»	»	5,13
Cuivre	»	»	1,33
Fer	»	»	0,51
Soufre	15,25	16,40	16,86
Arsenic	11,75	9,94	28,00
Antimoine	47,75	47,56	19,53
	100,00	100,00	100,00

Analyse. — Les procédés d'analyse qu'il convient d'appliquer aux divers minéraux dont nous venons d'indiquer les principaux caractères, sont nécessairement un peu variables avec la composition des échantillons qu'il s'agit d'examiner. Nous donnerons un seul exemple d'analyse, en considérant un échantillon de *nickel gris* ne renfermant qu'une proportion très-faible d'antimoine, de cuivre, de plomb et de fer ; nous supposerons en outre que la gangue est quartzeuse. D'après les explications que nous donnerons au quatrième volume (chap. *de l'antimoine*), il sera facile de comprendre quelles modifications la présence d'une forte proportion d'antimoine force d'apporter aux opérations que nous allons exposer.

L'examen du minerai exige plusieurs séries d'expériences ; dans l'une on dose seulement le soufre ; dans une autre on détermine les métaux et l'arsenic, en s'attachant principalement aux dosages du cobalt et du nickel ; on doit enfin consacrer un poids un peu fort du minerai à la recherche de l'argent. Nous décrirons plus tard les différentes méthodes d'*essai* pour argent ; nous nous occuperons maintenant seulement des opérations qu'il faut faire pour doser le soufre, l'arsenic et les métaux.

1° Détermination du soufre. — On peut, en général, obtenir pour le soufre un dosage suffisamment exact en employant l'eau régale pour faire passer le soufre à l'état d'acide sulfurique.

On attaque par l'eau régale bouillante 3 grammes du minerai bien porphyrisé, préalablement chauffé presque à 100 degrés dans une très-petite quantité d'eau. Lorsque l'attaque est terminée, on étend d'eau, on sépare par filtration la gangue quartzeuse, et on vérifie que le quartz indissous n'est pas accompagné de soufre inattaqué. On peut alors procéder à la précipitation de l'acide sulfurique, à la purification et à la pesée du sulfate de baryte.

Lorsque le soufre n'a pas été totalement dissous par l'eau régale, il convient de séparer du papier la matière qui est restée sur le filtre, et de la traiter une seconde fois par l'eau régale bouillante. On réunit alors la seconde liqueur acide à la première, afin de précipiter en une seule fois la totalité de l'acide sulfurique par le chlorure de barium.

Observation. — Lorsque le soufre n'est pas entièrement acidifié

dans la première attaque, la quantité de soufre libre qui reste sur le filtre avec le quartz est trop faible pour qu'on puisse la peser avec quelque exactitude.

La détermination du soufre n'est pas influencée notablement par la présence du plomb et de l'antimoine dans le minerai, lorsque ces deux métaux ne se trouvent qu'en faible proportion. Dans le cas contraire, c'est-à-dire lorsque le minerai contient une quantité un peu forte de plomb ou d'antimoine, il faut effectuer l'acidification du soufre par le chlore en présence de la potasse, en opérant comme nous allons l'indiquer pour la seconde série d'expériences ; les dosages de tous les corps contenus dans le minerai sont alors faits sur la même quantité de matière.

2° Détermination de l'arsenic et des métaux. — On attaque par l'eau régale 3 grammes de minerai pulvérisé ; lorsque les métaux sont entièrement dissous, on étend d'eau ; on sature les acides par la potasse ; on ajoute ensuite à la liqueur de 35 à 40 grammes de potasse.

On fait chauffer à l'ébullition ; on fait arriver dans la liqueur alcaline un courant rapide de chlore, et on le continue presque jusqu'à la saturation de l'alcali libre. Le soufre, l'arsenic et l'antimoine sont alors en totalité à l'état d'acides ; l'acide sulfurique est entièrement dissous à l'état de sulfate de potasse ; les acides arsénique et antimonique sont, pour la majeure partie, combinés avec l'alcali ; mais une portion plus ou moins notable de ces deux acides est retenue par les oxydes insolubles, sesquioxydes de fer, de cobalt, de nickel, oxyde de cuivre. L'oxyde de plomb (PbO^2) est en entier insoluble lorsqu'on a eu l'attention de faire arriver le chlore à peu près jusqu'à la saturation de l'alcali. Le quartz reste inerte dans ces opérations, et se trouve avec les oxydes insolubles ; on a d'ailleurs pu le doser très-exactement dans la première série d'expériences, après l'attaque du minerai par l'eau régale.

On lave les oxydes par décantations, avec de l'eau bouillante ; lorsque les liqueurs décantées ne sont pas parfaitement claires, il faut les faire passer à travers un filtre, et laver avec soin le filtre à l'eau bouillante. On brûle le papier après l'avoir fait sécher, et on réunit les cendres aux oxydes qui sont restés dans la fiole. Ces oxydes retiennent encore une petite quantité des sels alca-

lins de la dissolution, et, de plus, une proportion très-notable d'acides arsénique et antimonique.

Traitement des oxydes. — On dissout les oxydes dans l'acide chlorhydrique; le quartz reste insoluble ; on le sépare par filtration, et on le pèse. On ajoute à la liqueur acide une dissolution de perchlorure de fer contenant un poids déterminé p de fer métallique; ce poids p doit être un peu fort, car il doit y avoir dans la liqueur chlorhydrique une quantité de peroxyde de fer certainement assez grande pour former des sels basiques avec les acides de l'arsenic et de l'antimoine. On peut prendre ordinairement 1 gramme de fer dissous dans l'eau régale. On verse dans la liqueur un grand excès d'ammoniaque; on fait chauffer pendant plusieurs heures à l'ébullition, en ajoutant de temps en temps de l'ammoniaque.

Le peroxyde de fer est entièrement précipité, et il entraîne, à l'état de sous-sels, la totalité de l'acide arsénique et de l'acide antimonique; on le lave, par décantations, avec de l'eau ammoniacale; mais il est impossible de lui enlever, même en prolongeant les lavages, la totalité des oxydes solubles dans l'ammoniaque. Il est indispensable de redissoudre l'oxyde de fer dans l'acide chlorhydrique, et de recommencer la précipitation par l'ammoniaque, et les lavages avec de l'eau ammoniacale. Peroxyde de fer.

On obtient ainsi en dissolution dans l'ammoniaque la totalité des oxydes de nickel, de cobalt et de cuivre ; le précipité de peroxyde de fer contient à peu près la totalité de l'oxyde de plomb, en même temps que la portion des acides arsénique et antimonique que la potasse n'avait pu enlever aux oxydes métalliques.

Le précipité de peroxyde de fer, lavé seulement par décantations, est traité par le sulfhydrate d'ammoniaque; après quelques heures de contact, les oxydes de plomb et de fer sont transformés en sulfures insolubles, tandis que l'arsenic et l'antimoine passent à l'état de sulfosels solubles. On lave par décantation les sulfures de fer et de plomb, en employant de l'eau chargée de sulfhydrate; on les reçoit ensuite sur un filtre, et on achève leur lavage avec du sulfhydrate très-étendu d'eau.

On met de côté toutes les liqueurs provenant des décantations et des lavages; elles contiennent la portion de l'arsenic et de l'antimoine dont les acides avaient été entraînés par le peroxyde de fer dans la précipitation par l'ammoniaque.

Les sulfures de fer et de plomb sont traités, sur le filtre même, par l'acide chlorhydrique étendu ; le sulfure de fer est dissous promptement ; le sulfure de plomb résiste assez bien à l'action de l'acide ; il reste à peu près en totalité sur le filtre, avec le soufre libre qui provient de la décomposition du sulfhydrate dont les sulfures étaient imprégnés. Si d'ailleurs l'acide chlorhydrique dissout un peu de plomb, ce métal est précipité de nouveau à l'état de sulfure, dans la liqueur qui passe à travers le filtre, par l'hydrogène sulfuré que cette liqueur tient en dissolution. Lorsque, pendant le lavage du filtre, on constate la formation d'un précipité noir dans la liqueur acide, il faut recevoir ce précipité sur le même filtre et laver enfin à l'eau bouillante.

La liqueur chlorhydrique contient le fer à l'état de protochlorure ; elle renferme de l'hydrogène sulfuré dissous ; elle est rendue laiteuse par du soufre très-divisé. On expulse l'hydrogène sulfuré par la chaleur ; on sépare le soufre par filtration ; on fait passer le fer à l'état de peroxyde par l'action de l'acide azotique ; on précipite le peroxyde de fer par l'ammoniaque ; on pèse le peroxyde calciné. Du poids obtenu on retranche le peroxyde qui a été introduit dans les opérations précédentes, et on a, par différence, l'oxyde de fer qui provient du minerai lui-même.

La détermination est certainement peu rigoureuse, parce qu'on évalue par différence un poids, ordinairement très-faible, de peroxyde de fer, après avoir ajouté une quantité relativement très-forte de cet oxyde. Cette incertitude sur le dosage du fer a peu d'importance, au moins lorsqu'il s'agit d'un *minerai*.

Dosage du plomb.

Le dosage du plomb est encore plus incertain que celui du fer. En effet, le sulfure de plomb se trouve sur un filtre assez grand, auquel il adhère presque toujours complétement ; il faut brûler le papier dans une capsule de porcelaine ; il y a perte de plomb pendant la combustion.

On traite les cendres[1] par quelques gouttes d'acide sulfurique ; on évapore à sec ; on pèse le sulfate de plomb avec les précautions que nous indiquerons dans le chapitre du plomb.

[1] Lorsqu'il a été possible de séparer du filtre une partie du sulfure de plomb, on réunit ce sulfure aux cendres du papier ; on doit alors ajouter un peu d'acide azotique à l'acide sulfurique.

D'après le poids du sulfate on calcule la proportion de plomb que renferme le minerai.

Oxydes de cobalt, de nickel et de cuivre.

On concentre, par évaporation lente, toutes les liqueurs ammoniacales qui renferment le nickel, le cobalt et le cuivre; on acidifie assez fortement par l'acide chlorhydrique ; on fait arriver de l'hydrogène sulfuré. S'il se produit un précipité appréciable, on le sépare par filtration; on pèse ensuite le sulfure de cuivre calciné à l'abri du contact de l'air. Le dosage du cuivre est assez exact; le métal est nettement précipité par l'hydrogène sulfuré ; on prévient assez facilement toute précipitation du cobalt et du nickel en faisant agir le gaz sur une liqueur suffisamment acide.

Après avoir séparé le sulfure de cuivre, on chasse l'hydrogène sulfuré par la chaleur ; on sépare le soufre par filtration ; on ajoute de la potasse en assez grand excès; on expulse l'ammoniaque en faisant chauffer à l'ébullition, et on fait arriver du chlore. On obtient ainsi le cobalt et le nickel à l'état de sesquioxydes; on pèse ensemble les deux peroxydes desséchés à 100 degrés; on les réduit ensuite par l'hydrogène; on pèse les deux métaux, et on procède à leur séparation.

Arsenic. — Antimoine. — Les liqueurs alcalines qui ont été séparées des oxydes métalliques au commencement des opérations, contiennent la totalité de l'acide sulfurique et la majeure partie des acides arsénique et antimonique. L'autre portion de l'arsenic et de l'antimoine se trouve dans une autre liqueur, en dissolution dans le sulfhydrate. Lorsque le dosage du soufre a pu être fait, comme nous l'avons indiqué, dans une première série d'expériences, en attaquant le minerai par l'eau régale, on n'a pas à tenir compte de l'acide sulfurique que renferment les liqueurs alcalines. Dans le cas contraire, il faut déterminer le soufre en même temps que l'arsenic et l'antimoine ; les opérations sont alors un peu compliquées.

Considérons d'abord le premier cas, il s'agit seulement de déterminer l'arsenic et l'antimoine.

On acidifie toutes les liqueurs alcalines par l'acide chlorhydrique ; on chauffe doucement afin d'expulser le chlore, qui est produit par la décomposition du chlorate de potasse. On ajoute aux liqueurs acides de l'ammoniaque et du sulfhydrate ; on laisse ce réactif agir pendant plusieurs heures ; on décompose ensuite les sulfures alcalins par l'acide chlorhydrique étendu.

L'arsenic et l'antimoine sont entièrement précipités à l'état de sulfures; les sulfures sont mélangés avec une forte proportion de soufre libre. On lave le précipité par décantations; on redissout les sulfures dans le sulfhydrate; on recommence la précipitation par l'acide chlorhydrique, et les lavages par décantation.

En opérant ainsi on parvient à enlever aux sulfures d'arsenic et d'antimoine la totalité des sels alcalins dont ils sont imprégnés au moment de leur première précipitation. On les dissout alors dans la dissolution de sulfhydrate qui renferme l'autre partie des deux corps; on décompose le sulfhydrate par l'acide chlorhydrique, et on procède au lavage du précipité. Le lavage est toujours très-long, car le précipité est très-volumineux, et il faut lui enlever la totalité du sel ammoniac dont il est imprégné.

Lorsque le lavage est terminé, on reçoit le soufre libre et les sulfures sur un filtre pesé d'avance; on sèche à 100 degrés, et on pèse de nouveau. On prend une partie de la matière pour le dosage du soufre; sur une autre partie on détermine l'antimoine. L'arsenic est évalué par différence.

Nous avons insisté précédemment sur les difficultés et sur les causes d'erreur que présentent ces opérations dans la plupart des analyses des minéraux contenant de l'arsenic.

Dans le cas spécial que nous considérons maintenant, les difficultés sont encore plus grandes, en raison de la proportion considérable de soufre libre qui accompagne nécessairement les sulfures d'arsenic et d'antimoine.

Détermination du soufre, de l'arsenic et de l'antimoine. — Nous insisterons un peu sur la détermination de l'arsenic et de l'antimoine dans le cas où le dosage du soufre n'a pu être fait en employant l'eau régale. On peut doser le soufre en même temps qu'on fait l'évaluation de l'arsenic et de l'antimoine, en traitant séparément les liqueurs alcalines et la dissolution des sulfures de ces deux corps dans le sulfhydrate d'ammoniaque.

Liqueurs alcalines.

Il faut d'abord rendre les liqueurs alcalines parfaitement homogènes dans chacune des fioles qui les contiennent, mesurer leur volume, et les diviser en deux parties égales. Dans l'une des deux parties on cherche seulement à doser l'acide sulfurique, dans l'autre on ne tient compte que de l'arsenic et de l'antimoine.

Pour le dosage du soufre on opère comme nous l'avons expli-

qué précédemment ; on acidifie par l'acide chlorhydrique, on verse du chlorure de barium dans la liqueur acide ; on lave et on purifie le sulfate de baryte. Après avoir pesé ce composé, on tient compte de la division qui a été faite des liqueurs alcalines ; la détermination du soufre n'est pas rendue notablement plus inexacte par cette division : le coefficient par lequel il faut multiplier le poids du soufre, calculé d'après le sulfate de baryte, est seulement égal à 2, et la pesée du sulfate peut être faite très-rigoureusement. La principale cause d'erreur pour la détermination du soufre résulte de la difficulté qu'on éprouve à laver convenablement les oxydes métalliques, et à rendre parfaitement homogènes les liqueurs alcalines, qui doivent être divisées en deux parties égales.

L'évaluation de l'arsenic et de l'antimoine doit être faite séparément dans les liqueurs alcalines et dans la dissolution de sulfhydrate d'ammoniaque ; il faut, en effet, pour les premières liqueurs, multiplier par 2 les nombres qui seront obtenus, tandis qu'on devra prendre le poids total de la portion de l'arsenic et de l'antimoine qui est en dissolution dans le sulfhydrate.

On acidifie les liqueurs alcalines par l'acide chlorhydrique, on chauffe jusqu'à ce que tout le chlore soit expulsé, on verse ensuite de l'ammoniaque et du sulfhydrate ; on laisse ce réactif agir pendant plusieurs heures. On verse ensuite de l'acide chlorhydrique en quantité suffisante pour décomposer la totalité du sulfhydrate. On lave longtemps par décantations le précipité, qui contient du soufre libre et les sulfures d'arsenic et d'antimoine. On dissout les sulfures dans le sulfhydrate, on recommence la précipitation par l'acide chlorhydrique et les lavages prolongés.

Lorsqu'on a réussi à enlever au précipité les sels alcalins et le sel ammoniacal, on le reçoit sur un filtre pesé d'avance ; on sèche à 100 degrés et on pèse de nouveau. On dose le soufre sur une partie du précipité, ce qui permet d'évaluer par différence l'arsenic et l'antimoine ensemble ; sur une autre partie du précipité on cherche à faire la détermination de l'antimoine. Il faut enfin calculer les quantités des deux corps que renfermait la totalité des liqueurs alcalines.

Les évaluations sont peu rigoureuses, les erreurs commises dans les opérations prennent des proportions considérables lors-

qu'on rapporte les nombres obtenus au volume total des liqueurs alcalines.

Dissolution dans le sulfhydrate.

On décompose le sulfhydrate par l'acide chlorhydrique, on prend le poids du précipité, soufre libre, sulfures d'arsenic et d'antimoine ; on détermine le soufre sur une partie du précipité, sur une autre partie on dose l'antimoine ; l'arsenic est évalué par différence. Les nombres obtenus, nécessairement peu rigoureux, doivent être ajoutés à ceux qui ont été déduits par le calcul des résultats donnés par les opérations que nous avons décrites. Les causes d'erreur sont tellement fortes, qu'on peut tout au plus espérer une approximation douteuse pour l'arsenic et pour l'antimoine.

Observation. — On évite une partie des difficultés que nous venons de signaler, et on obtient des résultats moins incertains, en faisant pour le dosage du soufre une série spéciale d'opérations. On attaque 3 grammes du minerai par l'eau régale, on étend d'eau, on ajoute de la potasse en excès, on fait arriver un courant de chlore, on lave les oxydes métalliques par de nombreuses décantations ; dans les liqueurs alcalines on cherche seulement à déterminer le soufre.

Il faut par conséquent se résigner à faire deux fois l'attaque du minerai et les lavages des oxydes, et le seul avantage qu'on puisse espérer de cette complication est une incertitude un peu moindre dans les évaluations de l'arsenic et de l'antimoine.

ARSÉNIATES DE NICKEL.

On a signalé dans un petit nombre de localités des efflorescences cristallines, qui renferment l'oxyde de nickel combiné avec l'acide arsénique ; on a même distingué dans ces efflorescences deux composés différents, on leur a donné les formules suivantes :

$$AsO^5,3NiO,9HO$$
$$AsO^5,NiO,8HO.$$

La première formule est appliquée à l'arséniate de *Rischelsdorf*, la seconde représente la composition de l'arséniate de *Schneeberg*.

Les arséniates se trouvent à la partie supérieure des filons qui

contiennent du nickel arsenical, et proviennent de l'altération de cette espèce minérale par les agents atmosphériques. Leur couleur varie du vert d'herbe au blanc verdâtre, leur texture est quelquefois compacte, quelquefois cristalline; on a même rencontré quelques aiguilles assez nettes, dont la forme primitive paraît être le prisme hexagonal régulier. Ils sont facilement solubles dans les acides étendus.

La composition des efflorescences est nécessairement très-variable, elle dépend principalement de la partie des filons dans laquelle ces produits d'altération ont pris naissance, de la nature des minéraux et des gangues qui ont subi l'action des agents atmosphériques.

Les efflorescences qui recouvrent immédiatement le nickel arsenical pur contiennent seulement de l'eau, de l'acide arsénique, de l'oxyde de nickel, des traces ou du moins des quantités très-faibles d'oxydes de cobalt et de fer.

Au contraire, celles qui ont été formées au contact des gangues calcaires, sur des minéraux complexes contenant de l'antimoine ou du soufre, mélangés avec divers sulfures métalliques, renferment des arséniates, des antimoniates et des sulfates de chaux, d'oxydes de nickel, de cobalt, de fer, de plomb, etc. La composition de ces dernières efflorescences ne peut pas, en général, être représentée par des formules simples.

Nous citerons seulement deux exemples numériques : les nombres se rapportent à des échantillons choisis, recueillis à la surface de minéraux (nickel arsenical) très-purs.

	Riechelsdorf.	Schneeberg.
Acide arsénique.....	36,97.....	38,30
Oxyde de nickel.....	37,35.....	36,20
— de cobalt.....	»	1,53
— de fer.....	1,13.....	»
Acide sulfurique.....	0,23.....	»
Eau.....	24,32.....	23,91
	100,00	99,94

L'existence d'un arsénite de nickel est admise par plusieurs minéralogistes ; mais les analyses de minéraux aussi complexes ne peuvent être faites avec exactitude. Il n'est pas possible de constater que des échantillons renferment l'acide arsénieux et non pas l'acide arsénique.

HYDROCARBONATE DE NICKEL.

L'hydrocarbonate de nickel a été trouvé à la surface des minerais magnétiques (pyrites de fer magnétiques nickelifères) en Espagne et en Ecosse ; on l'a signalé en Amérique et à Shetland, en petites masses à texture compacte ou cristalline, acccompagnant le fer chromé (au Texas), la serpentine (Pensylvanie). Dans tous les cas, on doit considérer l'hydrocarbonate comme un produit de l'altération du sulfure de nickel par les agents atmosphériques. Lorsque le minéral se trouve sur les pyrites, l'altération a eu lieu sur place ; lorsqu'il accompagne le fer chromé ou la serpentine, il y a eu transport de l'hydrocarbonate à des distances plus ou moins grandes des gisements de sulfure de nickel, et le transport doit être attribué à des eaux chargées d'acide carbonique.

L'hydrocarbonate est généralement assez pur, ou du moins cette pureté paraît résulter des analyses qui ont été publiées jusqu'à présent ; il répond assez exactement à la formule : $2NiO + CO^2 + 6HO$. Il est d'un vert d'émeraude, son éclat est un peu vitreux ; sa densité varie de 3,00 à 3,25 ; il est tendre et très-facilement attaquable par les acides.

Nous citerons seulement deux exemples d'analyses faites sur des échantillons du Texas et de Pensylvanie.

	Texas.	Pensylvanie.
Oxyde de nickel	58,811	56,82
Magnésie	»	1,68
Acide carbonique	11,691	11,63
Eau	29,498	29,87
	100,000	100,00

NICKEL MÉTALLIQUE.

On trouve dans le commerce diverses variétés de nickel métallique. Il est livré par quelques fabriques sous forme de masses imparfaitement fondues, provenant évidemment de la réduction de l'oxyde à une température très-élevée. D'autres fabriques livrent le nickel métallique en petits cubes, de couleur jaune, dont la surface présente un éclat assez vif, et qui ne possèdent qu'une faible ténacité. Ces cubes sont obtenus par la calcination, à une température insuffisante pour qu'il y ait fusion du métal, d'un

mélange intime et fortement comprimé d'oxyde de nickel et d'une matière organique telle que l'amidon.

Le degré de pureté du nickel livré au commerce dépend principalement de la nature des minerais qui ont servi à la préparation de l'oxyde, et des soins qui ont été apportés à la séparation des corps étrangers.

Le nickel qui provient des minerais renfermant de l'arsenic ou de l'antimoine contient toujours au moins des traces, souvent même une proportion assez forte de ces deux corps ; il renferme assez fréquemment du fer, du cobalt, du cuivre, du soufre, du carbone et du silicium. Le nickel qui est donné par le traitement des pyrites magnétiques nickelifères ne contient ordinairement que des traces de cobalt ; il renferme un peu de fer et de soufre, quelquefois du carbone et du silicium, ou même de la silice, lorsque la réduction de l'oxyde de nickel a été faite à une température peu élevée.

Nous citerons quelques exemples numériques de la composition du nickel métallique livré au commerce, afin de mettre en évidence l'irrégularité que présente la pureté de ce produit industriel.

	Suède.		Allemagne.		
Nickel	60,40...	74,40...	85,80...	79,10...	92,70
Cobalt	traces.	traces.	3,20...	15,20...	2,40
Fer	4,00...	2,00...	2,80...	3,10...	1,70
Cuivre	34,60...	22,00...	4,00...	0,50...	0,70
Arsenic et antimoine	traces.	0,70...	1,20...	0,60...	0,50
Soufre	0,02...	0,06...	» ...	» ...	0,15
Silicium	0,10...	traces.	» ...	» ...	»
Silice	» ...	» ...	1,10...	1,00...	traces.
Carbone	0,15...	1,00...	0,20...	0,10...	»
	99,27	100,16	98,30	99,60	98,15

Les deux premiers échantillons, livrés au commerce sous la désignation de nickel de Suède, sont très-fortement agglomérés, et paraissent avoir été obtenus à une température très-élevée, insuffisante cependant pour faire entrer les métaux en fusion, malgré l'énorme proportion de cuivre qui accompagne le nickel. Les trois autres échantillons ont été pris dans divers lots de nickel métallique d'Allemagne ; ils sont en petits cubes, brillants, à peine agglomérés ; ils n'ont été soumis qu'à une chaleur très-modérée. Les cinq analyses que nous venons de citer se

rapportent à du nickel extrait de minerais arsenicaux ; le métal qu'on retire des pyrites magnétiques est beaucoup plus pur ; il ne contient presque jamais plus de 3 à 4 pour 100 de fer, de soufre, de carbone et de silice.

Analyse. — L'examen d'un échantillon de nickel métallique exige généralement des opérations assez longues, et on ne parvient à obtenir que des résultats peu rigoureux pour plusieurs des corps contenus, notamment pour le silicium ou pour la silice, pour le carbone, pour l'arsenic et pour l'antimoine. Nous exposerons seulement la marche qu'il convient de suivre dans les diverses séries d'expériences ; quant aux détails et aux précautions qu'il faut prendre dans les opérations, ils se déduiront aisément des explications que nous avons déjà présentées.

1° Recherche du carbone. — Le nickel métallique peut contenir le carbone sous deux états : du carbone combiné avec les métaux ; du charbon libre, provenant du réductif employé pour la préparation du métal. La constatation de l'état chimique du carbone dans un produit industriel offre ordinairement peu d'intérêt ; il suffit presque toujours d'évaluer le carbone total. Il est même peu utile de chercher à obtenir une très-grande exactitude dans cette évaluation. On opère comme nous l'avons indiqué pour la détermination du carbone total dans les fontes, en employant l'eau de chlore pour dissoudre les métaux.

S'il s'agissait, dans des recherches théoriques, de constater l'état chimique du carbone dans du nickel pur, fondu au creuset brasqué, il faudrait faire, comme pour les fontes, deux séries d'expériences, l'une pour déterminer le carbone total, l'autre pour peser le carbone non combiné. Pour la première série d'expériences, il conviendrait d'employer le brome de préférence à l'eau de chlore.

2° Évaluation du silicium et de la silice. — Le silicium doit exister sous deux états dans le nickel métallique : à l'état de combinaison avec les métaux, ou bien à l'état de silice libre, provenant des matières minérales du réductif employé pour la préparation. On peut présumer que le nickel contient des siliciures, lorsque la réduction de l'oxyde a été faite à une température très-élevée ; on peut admettre que le nickel livré au commerce

sous forme de cubes renferme à peu près tout le silicium à l'état de silice non combinée.

Il importe très-peu, du reste, de constater par des réactions chimiques à quel état se trouve le silicium, il s'agit seulement d'évaluer avec quelque approximation la quantité de silice ou de silicium que renferme le nickel métallique.

On attaque par l'acide azotique 5 ou 6 grammes du métal proposé; on évapore à siccité; on traite le résidu par l'acide chlorhydrique; lorsque cet acide ne laisse aucune matière indissoute, on en conclut que le nickel ne contient qu'une proportion inappréciable de silicium ou de silice. Dans le cas contraire, lorsque l'acide chlorhydrique laisse un résidu un peu notable, on le traite comme silice. On le reçoit sur un filtre, on le pèse après l'avoir lavé à l'eau bouillante, séché à 100 degrés, et calciné.

Avant de calculer la proportion du silicium ou de la silice d'après le poids obtenu, il est indispensable de vérifier si la matière qui a été pesée ne contient pas, avec la silice, une certaine quantité d'acide antimonieux. Cette vérification est pénible; il faut soumettre la matière à l'action de l'hydrogène, au rouge sombre, examiner ensuite à la loupe si la silice, inaltérée par l'hydrogène, n'est pas mélangée avec quelques grains d'antimoine métallique. Dans ce dernier cas, il faut dissoudre l'antimoine par l'acide chlorhydrique, laver la silice insoluble et la peser de nouveau après calcination.

Il y a certainement perte de silice dans toutes ces opérations, et l'erreur a une importance d'autant plus grande, que le poids de la silice est toujours extrêmement faible. On ne doit pas espérer une approximation, même douteuse; le résultat de la recherche est seulement qualitatif.

3° Détermination du soufre. — On réduit le nickel proposé en poudre fine; on en pèse de 5 à 6 grammes; on attaque par l'eau régale bouillante; on peut admettre que la totalité du soufre passe rapidement à l'état d'acide sulfurique. Lorsque les métaux sont entièrement dissous, on étend de beaucoup d'eau, on verse du chlorure de barium dans la liqueur; on pèse le sulfate de baryte avec les précautions ordinaires.

La détermination du soufre, faite par cette méthode, n'est peut-être pas très-rigoureuse; mais les erreurs doivent être considé-

rées comme étant peu importantes, en raison de l'hétérogénéité probable du nickel. Le soufre doit se trouver dans le nickel à l'état de sulfures, très-irrégulièrement disséminés dans la masse métallique; la teneur moyenne en soufre ne doit pas être calculée d'après le poids du sulfate de baryte obtenu dans une seule expérience.

4° Évaluation de l'arsenic et de l'antimoine. — L'observation que nous venons de faire pour le soufre est également applicable à l'arsenic et à l'antimoine; les arséniures et les antimoniures sont irrégulièrement disséminés dans le nickel; les résultats obtenus dans une seule expérience, faite nécessairement sur un poids très-faible, ne donnent pas une indication suffisamment exacte. La teneur moyenne en arsenic et en antimoine ne pourrait être déduite que d'un très-grand nombre d'expériences.

On peut ordinairement se servir de l'appareil de Marsh pour évaluer l'arsenic et l'antimoine. On attaque 1 gramme du métal par l'eau régale; on ajoute un peu de peroxyde de fer (de $0^{gr},25$ à $0^{gr},30$) dissous dans l'acide chlorhydrique; on verse un excès d'ammoniaque dans la liqueur acide. On lave le précipité par décantations; on le traite ensuite par l'acide sulfurique, et on essaye le liquide dans l'appareil de Marsh. Lorsque les taches produites sur la porcelaine sont trop intenses, on recommence les opérations sur un poids plus faible de nickel.

Ainsi que nous l'avons déjà dit dans notre premier volume, l'évaluation de l'arsenic et de l'antimoine, faite d'après la comparaison des taches produites sur la porcelaine à celles qui sont obtenues avec des poids déterminés d'arsenic, est peu rigoureuse lorsque les taches contiennent en même temps de l'arsenic et de l'antimoine. Elle est d'autant moins rigoureuse, qu'on est obligé d'opérer sur un poids plus faible du nickel proposé. On doit se résigner à cette incertitude et chercher seulement à constater dans les taches la présence ou l'absence de l'antimoine.

On n'aurait pas plus d'exactitude en effectuant les dosages de l'arsenic et de l'antimoine, et les opérations exigeraient beaucoup de temps.

5° Dosage des métaux. — On peut effectuer les dosages du nickel, du cobalt, du fer et du cuivre, en opérant sur 3 grammes du

nickel proposé. On attaque par l'eau régale ; on étend d'eau ; on ajoute de la potasse pure en petit excès ; on chauffe à 100 degrés ; on fait arriver un courant de chlore jusqu'à la saturation de l'alcali. En prenant cette précaution, on arrive à laisser la totalité de l'oxyde de cuivre indissous, avec les sesquioxydes de fer, de cobalt et de nickel.

Ces oxydes, lavés longtemps à l'eau bouillante, ne retiennent que des traces, ou du moins des quantités négligeables des acides de l'arsenic et de l'antimoine. On les dissout dans l'acide chlorhydrique ; on précipite le cuivre en faisant agir l'hydrogène sulfuré sur la liqueur fortement acide ; on pèse le sulfure de cuivre, Cu^2S, calciné à l'abri du contact de l'air.

On chauffe la dissolution chlorhydrique pour expulser l'hydrogène sulfuré. Après avoir séparé le soufre par filtration, et peroxydé le fer par l'acide azotique, on précipite cet oxyde par l'ammoniaque. Il suffit ordinairement d'une seule précipitation et de lavages à l'eau ammoniacale pour enlever à l'oxyde de fer la totalité des oxydes de cobalt et de nickel.

On pèse le peroxyde de fer calciné, sans tenir compte de la faible proportion d'acide arsénique et d'acide antimonique qu'il peut contenir. Il en résulte pour la détermination du fer une erreur généralement très-faible. Du reste, si le nickel proposé renferme plusieurs centièmes d'arsenic et d'antimoine, on doit traiter le peroxyde de fer comme nous l'avons indiqué en décrivant l'analyse des minerais arsenicaux du nickel.

La liqueur ammoniacale ne contient plus que le nickel et le cobalt ; on la traite par la potasse ; on chauffe assez longtemps pour expulser toute l'ammoniaque ; on fait arriver un courant de chlore, et on pèse ensemble les deux peroxydes hydratés, séchés à 100 degrés.

On réduit ensuite les deux oxydes par l'hydrogène, et on pèse les deux métaux.

On opère sur une fraction des métaux la recherche qualitative du cobalt au chalumeau.

Lorsque cet essai fait connaître que le cobalt est en proportion appréciable, on doit dissoudre le reste des métaux dans l'acide chlorhydrique et procéder à la séparation du nickel et du cobalt, en faisant agir la potasse à froid sur la liqueur rendue ammoniacale. Le nickel étant en proportion dominante, la séparation de

ces deux métaux ne peut pas être faite avec netteté ; on n'obtient pour le cobalt qu'une approximation douteuse.

OXYDE DE NICKEL.

L'oxyde de nickel est préparé dans un petit nombre d'usines ; il est employé comme matière colorante, ou bien il sert à la fabrication du nickel métallique. Il est rarement pur ; il contient presque toujours une proportion appréciable d'oxydes de fer et de cobalt, et des traces d'acide sulfurique ; il renferme assez fréquemment de l'oxyde de cuivre, de l'acide arsénique, de l'acide antimonique et, plus rarement, de la chaux et des alcalis. La pureté de l'oxyde de nickel dépend de la nature des minerais traités, et du mode de traitement métallurgique des minerais.

La composition des oxydes de nickel préparés dans les usines présente de trop grandes variations pour que nous puissions citer des exemples numériques ; nous pouvons seulement indiquer la nature des corps étrangers contenus dans les oxydes obtenus dans des conditions très-différentes.

Nous prendrons comme exemples l'oxyde préparé par le traitement des minerais arsenicaux de la *Zinkwand*, près de Schladming (Styrie), et l'oxyde qui est obtenu à l'usine de *Saint-Leonhard* (près de Liége) par le traitement des mattes du Piémont.

Oxyde de nickel de Schladming. — Le minerai est de l'arséniure de nickel contenant un peu de fer, de cobalt et de soufre ; il ne renferme qu'une faible proportion de gangues quartzeuses. On soumet le minerai à une succession de grillages au four à réverbère et de fusions dans un four à manche, dans le but de volatiliser autant que possible le soufre et l'arsenic, et de faire passer dans les scories les gangues terreuses, le fer et une partie du cobalt. Le nombre de ces opérations est nécessairement très-limité, car, dès la seconde fusion au four à manche, les scories retiennent une proportion très-notable d'oxyde de nickel.

Le produit de la dernière fusion est du nickel très-impur, contenant encore beaucoup d'arsenic ; on peut le considérer comme un mélange de nickel métallique et d'arséniure de nickel. On soumet ce produit à un grillage prolongé, fait à une température très-peu supérieure au rouge sombre ; pendant le grillage,

on cherche à limiter le plus possible l'action oxydante des flammes, en employant comme combustible du bois vert ou du bois très-chargé d'humidité. On ne parvient à volatiliser qu'une fraction de l'arsenic ; l'oxyde de nickel obtenu renferme encore de l'arsenic à l'état d'arsénite ou d'arséniate de nickel ; il contient un peu d'oxyde de cobalt et des traces d'oxyde de fer. L'oxyde réduit par le charbon dans des creusets donne du nickel métallique renfermant jusqu'à 3 pour 100 d'arsenic.

Oxyde de nickel de Liége. — Le minerai est la pyrite de fer magnétique nickelifère du Piémont ; il ne contient pas d'arsenic ; il renferme à peine des traces de cobalt ; les gangues terreuses sont le quartz et le micaschiste. Le minerai est d'abord grillé très-imparfaitement, et ensuite fondu au four à manche. On obtient ainsi deux produits : les scories, dans lesquelles se trouvent les gangues quartzeuses et la majeure partie du fer des minerais ; une matte, qui contient à peu près la totalité du nickel avec une proportion encore assez forte de fer et de soufre.

La matte est grillée au réverbère, dissoute dans un acide ; le peroxyde de fer est précipité à froid par le carbonate de chaux pulvérisé. L'oxyde de nickel est ensuite précipité par la chaux caustique. L'oxyde, lavé longtemps avec de l'eau privée d'acide carbonique, est séché et calciné.

D'après ce mode de préparation, l'oxyde de nickel est assez impur ; il renferme au moins des traces de fer et de cobalt ; il contient une proportion assez forte de chaux et de sulfate de chaux.

Nous venons de considérer l'oxyde de nickel extrait de minerais relativement très-simples.

On trouve dans le commerce de l'oxyde de nickel préparé par des procédés plus compliqués, provenant de minerais contenant de l'antimoine, de l'arsenic, du cobalt, du cuivre, du fer, de l'argent. L'oxyde contient alors de l'arsenic et de l'antimoine à l'état d'arséniates et d'antimoniates, des sous-sulfates, des oxydes de cuivre, de cobalt, de fer, quelquefois même de l'oxyde de plomb et de la chaux.

Lorsqu'il s'agit d'examiner au laboratoire un échantillon d'oxyde de nickel de provenance inconnue, il est indispensable de rechercher qualitativement la nature des corps étrangers qu'il renferme. Il faut ensuite évaluer ou doser ces différents corps et

le nickel, en suivant une marche analogue à celle que nous avons indiquée pour l'analyse du nickel métallique. La présence de la chaux complique un peu les opérations, cependant nous ne pensons pas qu'il soit utile de les décrire; nous avons donné dans les pages précédentes toutes les explications utiles.

SPEISS.

Le *speiss* est préparé dans un très-petit nombre d'usines; il est un produit (quelquefois secondaire) du traitement des minerais de cobalt contenant du nickel. Le mode de traitement est un peu différent lorsque les minerais sont notablement argentifères et lorsqu'ils ne renferment pas d'argent.

Minerais ne contenant pas d'argent. — On cherche à obtenir deux produits : un silicate contenant à peu près la totalité du cobalt, et le speiss renfermant le nickel combiné avec l'arsenic. On obtient ce résultat en deux opérations : la première est un grillage imparfait, dans une atmosphère peu oxydante; la seconde est la fusion des minerais grillés, mélangés avec du sable quartzeux et avec de la potasse.

Les minerais contiennent : de l'arsenic, un peu d'antimoine, du soufre, du fer, du cobalt, du nickel, du cuivre, des gangues terreuses. Par le grillage, fait à basse température, on cherche à volatiliser une grande partie du soufre et de l'arsenic, à faire passer à l'état d'oxydes la majeure partie des métaux. Il se forme toujours une proportion assez forte de sulfates, d'arséniates, et d'antimoniates lorsque les minerais renferment de l'antimoine. Le grillage est poussé très-loin lorsque les minerais contiennent beaucoup de cobalt et très-peu de nickel; il doit être beaucoup moins avancé lorsque la proportion du nickel est un peu grande.

En fondant lentement ces minerais grillés, avec du sable et de la potasse, on détermine des réactions très-complexes entre les sels et les oxydes et la partie des minerais qui n'a pas été oxydée. Lorsque le degré d'avancement du grillage a été convenablement réglé, les produits donnés par la fusion sont : une scorie, contenant à l'état de silicates l'oxyde de cobalt, l'oxyde de fer, un peu d'oxyde de nickel, la potasse, les oxydes contenus dans les gangues; une matte, ou speiss, dans laquelle se trouvent concentrés le nickel et le cuivre, combinés avec l'arsenic, avec l'anti-

moine, avec une petite quantité de soufre. La matte retient toujours un peu de cobalt, car il est important que le silicate renferme seulement des traces de nickel; ce résultat ne peut être atteint que si le grillage n'est pas poussé assez loin pour que la totalité du cobalt passe dans la scorie.

Nous donnons dans le tableau suivant la composition de deux échantillons de speiss provenant du traitement de minerais non argentifères.

Nickel	49,50	47,00
Cobalt	7,00	2,10
Cuivre	1,15	»
Fer	0,10	»
Soufre	3,00	5,50
Arsenic	39,50	44,60
Antimoine	0,50	»
	100,75	99,20

Le speiss bien préparé contient de 53 à 54 pour 100 de nickel. Il est obtenu quelquefois en cristaux assez nets, dont la forme primitive est l'octaèdre régulier. Le plus ordinairement le speiss est en masses compactes, à cassure irrégulière; il a la couleur et l'éclat du *kupfernickel*, dont il se rapproche beaucoup par ses caractères chimiques. Il est inattaquable par l'acide chlorhydrique; il est dissous assez rapidement par l'eau régale, et par l'acide azotique, lorsqu'il ne renferme pas d'antimoine.

Minerais argentifères. — Lorsque les minerais de cobalt renferment de l'argent, le traitement est un peu plus complexe. On grille très-imparfaitement les minerais; on les fond ensuite avec de la litharge, du sable et de la potasse. On obtient trois produits : 1° une scorie, qui doit contenir à l'état de silicates l'alcali, une grande partie du cobalt, un peu de fer; 2° une matte qui renferme (combinés avec le soufre, l'arsenic et l'antimoine) le reste du fer et du cobalt, le nickel, le cuivre, un peu de plomb, une partie de l'argent; 3° du plomb, souvent un peu antimonial, dans lequel se trouve une grande partie de l'argent des minerais.

La matte doit être traitée de nouveau comme les minerais; ces opérations successives sont répétées jusqu'à ce qu'on arrive à une matte à peine argentifère, ne contenant plus qu'une faible proportion de cobalt. Cette matte, ou speiss, a une composition un peu différente de celle des produits obtenus dans le traite-

ment des minerais non argentifères; elle contient toujours une assez forte proportion de plomb.

L'analyse de ces composés doit être faite à peu près comme celle des minerais de nickel contenant de l'arsenic; la présence du plomb complique un peu les opérations, mais nous ne pouvons pas exposer maintenant les procédés de séparation du plomb d'avec le nickel et le cobalt; nous les décrirons dans le quatrième volume.

FIN DU TROISIÈME VOLUME.

TABLE DES MATIÈRES.

QUATRIÈME PARTIE.

MÉTAUX PROPREMENT DITS.

Pages.

CHAPITRE I. — CHROME 3

§ 1. — Combinaisons du chrome avec l'oxygène 5

Oxyde vert de chrome 7

Sels de chrome 9

Acide chromique 14

Chromates 15

§ 2. — Dosage du chrome 16

§ 3. — Minéraux du chrome 28

Oxyde anhydre 28

Oxyde hydraté 31

Fer chromé 33

CHAPITRE II. — VANADIUM 42

§ 1. — Combinaisons du vanadium avec l'oxygène 43

Bioxyde de vanadium 43

Sels de vanadium 44

Acide vanadique 48

Vanadates 49

§ 2. — Dosage du vanadium 51

§ 3. — Minéraux et produits d'art 57

CHAPITRE III. — MOLYBDÈNE 61

§ 1. — Combinaisons du molybdène avec l'oxygène 63

Protoxyde de molybdène 63

Sels de protoxyde 64

Bioxyde de molybdène 66

Sels de bioxyde 67

Acide molybdique 68

Dissolutions de l'acide molybdique dans les acides 69

Molybdates 71

§ 2. — Dosage du molybdène 74

§ 3. — Minéraux du molybdène 81

Sulfure de molybdène 81

Molybdate de plomb 83

CHAPITRE IV. — TUNGSTÈNE 85

§ 1. — Combinaisons du tungstène avec l'oxygène 86

Bioxyde de tungstène 87

Acide tungstique 88

Tungstates 90

Pages.

§ 2. — Dosage du tungstène. 93
§ 3. — Minéraux et produits d'art. 104
Tungstate de chaux. 105
Tungstate de plomb. 107
Wolfram. 109
Acier contenant du tungstène. 112

CHAPITRE V. — TANTALE. 114
§ 1. — Combinaisons du tantale avec l'oxygène. 116
Oxyde. 116
Acide tantalique. 117
Tantalates. 118
§ 2. — Dosage du tantale. 122
§ 3. — Minéraux du tantale. 125
Tantalites. — Columbites. 126
Yttro-tantalites. 127
Fergusonite. 128
Analyse. 128

CHAPITRE VI. — TITANE. 131
§ 1. — Combinaisons du titane avec l'oxygène. 134
Acide titanique. 135
Combinaisons salines. 137
Dissolutions acides. 137
Titanates. 140
§ 2. — Dosage du titane. 143
§ 3. — Minéraux du titane. 149
Anatase. 150
Rutile. 151
Fers titanés. 152
Titanates complexes. 154
Analyse des fers titanés. 157

CHAPITRE VII. — URANE. 165
§ 1. — Combinaisons de l'urane avec l'oxygène. 168
Protoxyde d'urane. 168
Sels de protoxyde d'urane. 169
Sesquioxyde d'urane. 171
Sels de sesquioxyde d'urane. — Uranates. 173
§ 2. — Dosage de l'urane. 177
§ 3. — Minéraux de l'urane. 186
Phosphates d'urane. 187
Pechblende. 189
Sesquioxyde, sulfate, carbonate. 192

CHAPITRE VIII. — CÉRIUM. 197
§ 1. — Combinaisons du cérium avec l'oxygène. 198
Protoxyde de cérium. 199
Sels de protoxyde de cérium. 200
Sesquioxyde de cérium. 204

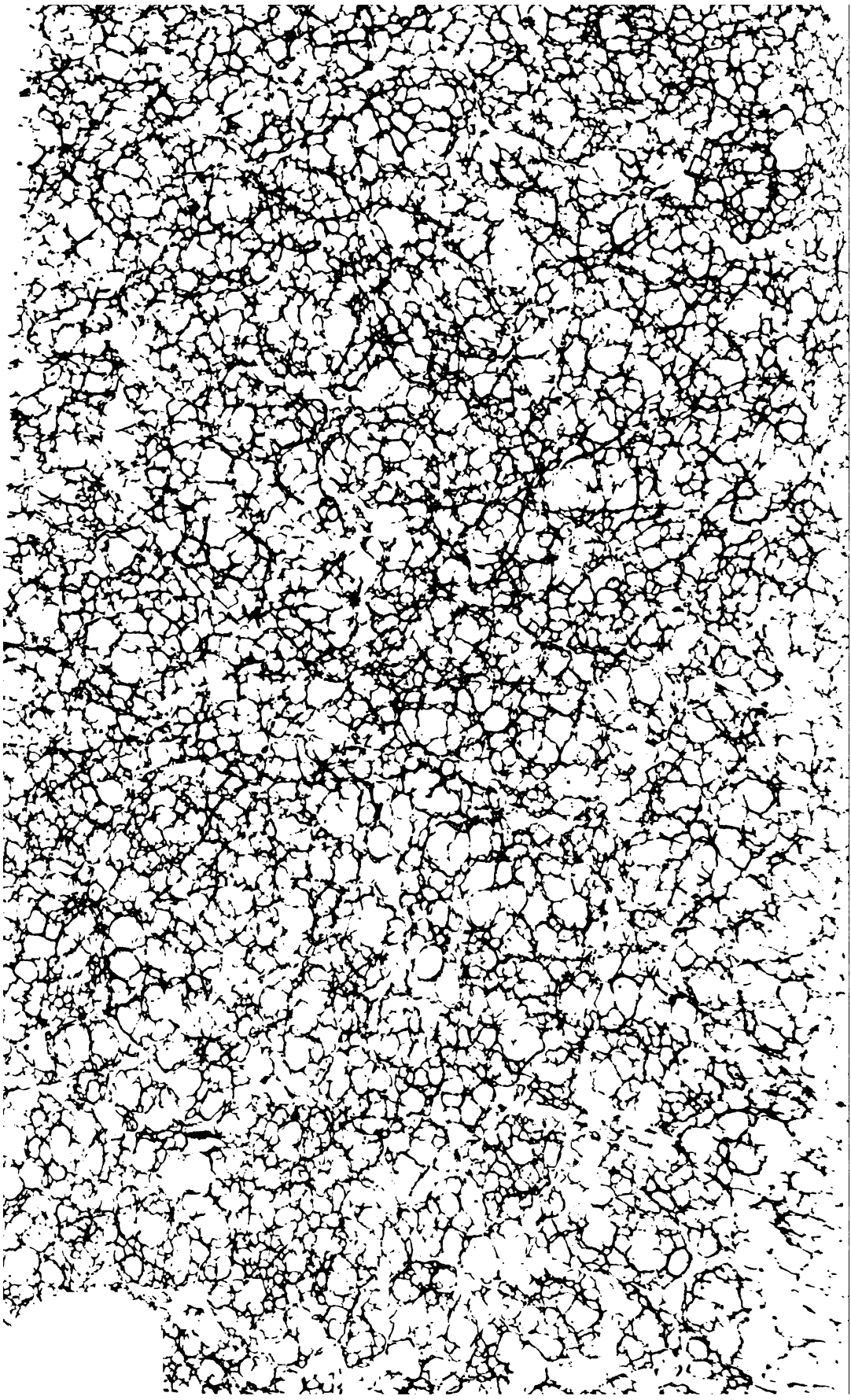
Pages.
§ 2. — Dosage du cérium. 209
§ 3. — Minéraux du cérium. 221
Fluorures simples. 221
Yttrocérite. 223
Cérite. 226
Silicates complexes. 229

CHAPITRE IX. — MANGANÈSE. 233
§ 1. — Combinaisons du manganèse avec l'oxygène. 236
Protoxyde de manganèse. 237
Sels de protoxyde. 238
Oxyde rouge de manganèse. 245
Sesquioxyde de manganèse. 247
Sels de sesquioxyde. 249
Bioxyde de manganèse. 249
Acide manganique. 253
Manganates. 254
Acide permanganique. 255
Permanganates. 256
§ 2. — Dosage du manganèse. 257
§ 3. — Minéraux du manganèse. 271
Sulfure de manganèse. 271
Arséniure de manganèse. 272
Carbonate de manganèse. 274
Silicates de manganèse. 277
Minerais de manganèse. 282
Analyse. — Essai commercial. 287

CHAPITRE X. — FER. 309
§ 1. — Combinaisons du fer avec l'oxygène. 322
Protoxyde de fer. 323
Sels de protoxyde de fer. 324
Oxyde magnétique. 330
Peroxyde de fer. 331
Sels de peroxyde de fer. 337
§ 2. — Dosage du fer. 350
§ 3. — Minerais et minéraux. 414
Fer météorique. 414
Peroxyde de fer anhydre. 425
Fer oxydulé. 433
Franklinite. 439
Peroxyde de fer hydraté. 442
Carbonates de fer. 471
Silicates de fer. 486
Phosphates de fer. 491
Arséniates de fer. 496
Pyrites de fer. 500
§ 4. — Produits d'art. 505
Fontes. 506

Pages.
Aciers. 544
Fers, tôles, etc. 551
Laitiers. 552
Scories. 563
Cadmies. 569
§ 5. — Essais par la voie sèche. 579
CHAPITRE XI. — Cobalt. 598
§ 1. — Combinaisons du cobalt avec l'oxygène. 602
Protoxyde de cobalt. 602
Sels de protoxyde de cobalt. 605
Sesquioxyde de cobalt. 614
Oxyde intermédiaire. 615
§ 2. — Dosage du cobalt. 616
§ 3. — Minéraux et produits d'art. 634
Sulfure de cobalt. 634
Arséniure de cobalt. 636
Sulfoarséniure de cobalt. 638
Arséniate de cobalt. 641
Sulfate de cobalt. 646
Cobalt oxydé noir. 647
Oxyde de cobalt artificiel. 654
Silicates de cobalt. 663
Aluminate de cobalt. 671
CHAPITRE XII. — Nickel. 680
§ 1. — Combinaisons du nickel avec l'oxygène. 687
Protoxyde de nickel. 688
Sels de protoxyde de nickel. 690
Sesquioxyde de nickel. 701
§ 2. — Dosage du nickel. 702
§ 3. — Minéraux et produits d'art. 731
Sulfure de nickel. 731
Pyrites magnétiques. 732
Arséniure de nickel. 736
Sulfoarséniure de nickel. 739
Antimoniosulfure. 740
Arséniates. 748
Hydrocarbonate. 750
Nickel métallique. 750
Oxyde de nickel. 756
Speiss. 758

FIN DE LA TABLE DES MATIÈRES.



returned to
the last date

ay is incurred
the specified

y.